

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-131917

(P2002-131917A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 232/08		C 0 8 F 232/08	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3		5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 80 頁)			

(21)出願番号 特願2001-169802(P2001-169802)

(22)出願日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(31)優先権主張番号 特願2000-174037(P2000-174037)

(32)優先日 平成12年6月9日(2000.6.9)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-186431(P2000-186431)

(32)優先日 平成12年6月21日(2000.6.21)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-206812(P2000-206812)

(32)優先日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 佐藤 健一郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 中尾 元  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】半導体デバイスの製造において、デフォーカスラチチュードが広く、プロセス許容性及びラインエッジラフネスや解像性に優れ、あるいは露光マージンが改善され、現像欠陥の発生が軽減され、固形分を溶剤に溶かす時や経時保存時のパーティクルの発生を防止でき、経時保存による感度の変動を防止できるポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

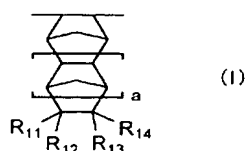
【解決手段】特定の酸分解性樹脂と特定の光酸発生剤、さらに特定の溶剤または特定の化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

1

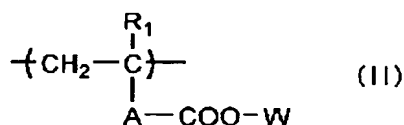
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位および下記一般式 (II) で示される繰り返し構造単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



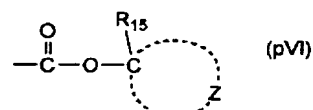
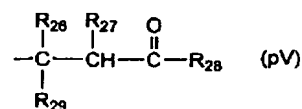
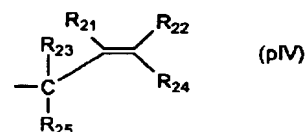
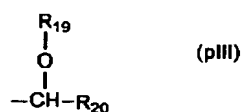
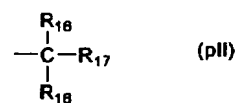
【化2】



一般式 (I) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$  は、各々独立に水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 $a$  は 0 または 1 である。一般式 (II) 中、 $R_1$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $A$  は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 $W$  は、下記一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも 1 つを表す。

【化3】

2



式中、 $R_{15}$  は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基又は  $sec$ -ブチル基を表し、 $Z$  は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{16} \sim R_{20}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{16} \sim R_{18}$  のうち少なくとも 1 つ、もしくは  $R_{19}$ 、 $R_{20}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{21} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{21} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$  のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{28} \sim R_{29}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{28} \sim R_{29}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項2】 前記一般式 (II) で示される繰り返し構造単位の樹脂中の含有量が全繰り返し構造単位に対して 5 モル% ~ 30 モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物

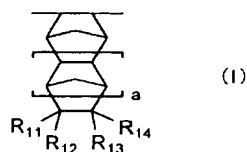
【請求項3】 前記一般式 (II) で示される繰り返し構造単位の樹脂中の含有量が全繰り返し構造単位に対して 1.5 モル% ~ 20 モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物

【請求項4】 (A) 下記一般式 (I) で示される繰り返し

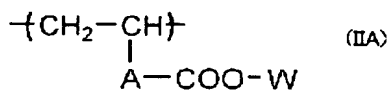
3

返し構造単位および下記一般式 (IIA) で示される繰り返し構造単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化4】

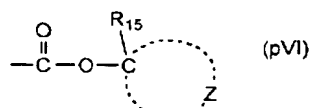
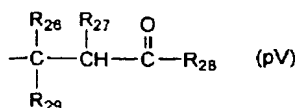
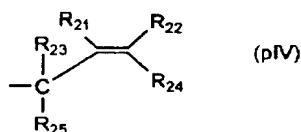
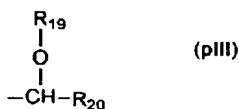
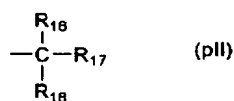
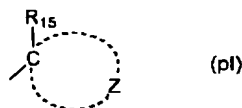


【化5】



一般式 (I) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$  は、各々独立に水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 $a$  は 0 または 1 である。一般式 (IIA) 中、 $A$  は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 $W$  は、下記一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも 1 つを表す。

【化6】



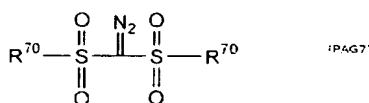
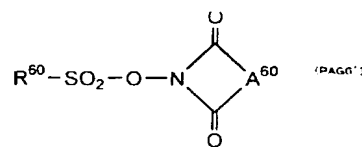
式中、 $R_{11}$  は、 $n$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ドデシル基、

4

イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基又は  $sec$ -ブチル基を表し、 $Z$  は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{16} \sim R_{20}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{16} \sim R_{18}$  のうち少なくとも 1 つ、もしくは  $R_{19}$ 、 $R_{20}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{21} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{21} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$  のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{26} \sim R_{29}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{26} \sim R_{29}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

10 【請求項 5】 上記 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記一般式 (PAG 6') で表されるイミドスルホネート系化合物又は下記一般式 (PAG 7') で表されるジアゾスルホン系化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化7】

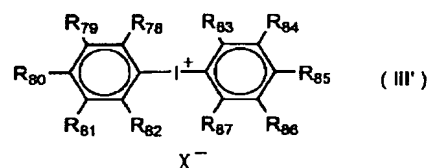
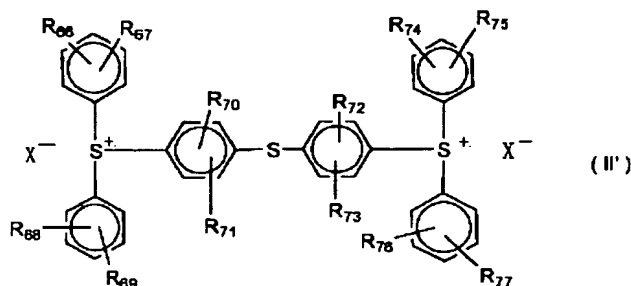
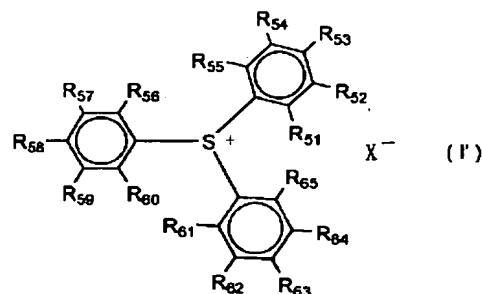


式 (PAG 6') 中、 $R^{60}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。 $A^{60}$  は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、環状アルケニレン基、又はアリーレン基を示す。式 (PAG 7') 中、 $R^{70}$  は、各々独立に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換基を有していてもよいアリール基を表す。

40 【請求項 6】 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、更に、スルホニウム塩化合物を含有することを特徴とする請求項 5 に記載のポジ型フォトレジスト組成物

【請求項 7】 上記 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記一般式 (I') ~ (I' I') で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物

【化8】



上記一般式 (I') ~ (III') 中:  $R_{51} \sim R_{87}$  は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は  $-S-R_{88}$  基を表す。 $R_{88}$  は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、 $R_{51} \sim R_{65}$ 、 $R_{66} \sim R_{77}$ 、 $R_{78} \sim R_{87}$  のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。 $X^-$  は、 $R^F S O_3^-$  を表す。ここで  $R^F$  は、炭素数2以上のフッ素置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。

【請求項8】  $X^-$  の  $R^F$  が  $C F_3 (C F_2)_y$  (ここで、 $y$  は1~15の整数である) で示されるフッ素置換直鎖状アルキル基であることを特徴とする請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】  $y$  が1~9の整数であることを特徴とする請求項7に記載のポジ型レジスト組成物

【請求項10】  $y$  が1~5の整数であることを特徴とする請求項7に記載のポジ型レジスト組成物

【請求項11】 更に (S I) 下記溶剤A1群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B1群から選択される少なくとも1種、もしくは溶剤A1群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C1群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A1群: 鎖状ケトン

B1群: 乳酸アルキル、アルコキシプロピオン酸アルキ

ル、酢酸エステル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル

C1群: ヱブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項12】 更に (S I) 下記溶剤A1群から選択される少なくとも1種、下記溶剤B1群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤C1群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A1群: 鎖状ケトン

B1群: 乳酸アルキル、アルコキシプロピオン酸アルキル、酢酸エステル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル

C1群: ヱブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項13】 更に (S I I) 下記溶剤A2群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B2群から選択される少なくとも1種、もしくは溶剤A2群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C2群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A2群: プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B2群: プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C2群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項14】 更に(SII)下記溶剤A2群から選択される少なくとも1種、下記溶剤B2群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤C2群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

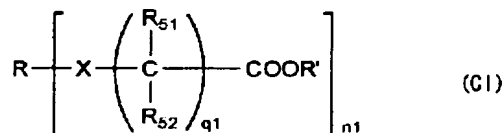
A2群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B2群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C2群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項15】 更に下記一般式(CI)又は(CII)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化9】



一般式(CI)中、Xは、酸素原子、硫黄原子、-N

(R<sub>53</sub>)-、又は単結合を表す。R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>及びR<sub>53</sub>は、各々独立に水素原子又はアルキル基を表し、R'は、-COOR'で酸分解性基を構成する基を表す。Rは有橋式炭化水素、飽和環式炭化水素またはナフタレン環を含むn1個の残基を表す。n1は1~4の整数を示し、q1は0~10の整数を示す。一般式(CII)中、R<sub>60</sub>は、アルキル基又はハロゲン原子を表し、R<sub>61</sub>は、-O-R<sub>61</sub>で酸分解性基を構成する基を表し、m1は0~4の整数を示す、p1は1~4の整数を示す。

【請求項16】 更に下記一般式(CIII)で示される多環式構造上に酸不安定性基により保護されているカルボン酸基を含む置換基を少なくともひとつ有する構造を、少なくとも二つ有する化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物

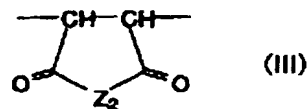
【化10】



【請求項17】 上記(A)樹脂が更に下記一般式(IV)で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項1~16のいずれかに記載のポジ型フォ

レジスト組成物。

【化11】



式(III)中、Z<sub>2</sub>は、-O-又は-N(R<sub>3</sub>)-を表す。

ここでR<sub>3</sub>は、水素原子、水酸基又は-O-SO<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>を表す。R<sub>4</sub>は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【請求項18】 更に(D)有機塩基性化合物、(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1~17のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブ리케이션プロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、デフォーカスラチチュードが広く、ラインエッジラフネスが改良されたポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、露光マージンが改善されたポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更にまた詳しくは、現像欠陥の発生が軽減され、パーティクルの発生の防止、経時による感度変動の軽減が達成されたポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更にまた詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に250nm以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうる遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造においてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl<sub>2</sub>、KrF、ArF等)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂がアルカリ現像液中で溶解性を増加させる基(酸分解性基という)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基

を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。A r F光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない

(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-252324号等がある。中でも特開平6-289615号ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0005】さらに特開平7-234511号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し構造単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性等が不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

【0006】更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性となしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0007】また、特開平9-90637号、同10-207069号、同10-274852号公報には、特定ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。

【0008】0.18  $\mu\text{m}$ 及び0.13  $\mu\text{m}$ のデザインルールを用いたデバイスを製造するリソグラフィプロセスは露光放射として波長193 nmの光を使用することが多いため、エチレン系不飽和性をあまり含まないレジストポリマーが所望される。特開平10-10739号及び特開平10-307401号では、波長193 nmに対する透明性は改善されているものの、必ずしも高感度とは言えず0.13  $\mu\text{m}$ 以降のリソグラフィを考えた場合には解像力が不足するなどのレジスト性能が不足している。特開平10-130340号公報には、ノルボルネン構造を主鎖に有する特定の繰り返し構造単位を有するターポリマーを含有する化学増幅型のレジストが開示されている。特開平11-305444号公報には、アダマンタン構造を側鎖に有する繰り返し構造単位と、無水マレイン酸を繰り返し構造単位として含有する樹脂が開示されている。しかし、このような化学増幅型のレジストは、デフォーカスラチチュードが狭く、改善の余地があった。また、遠紫外線露光用フォトレジスト組成物においては、ラインエッジラフネスの性能に関

して不十分な点が多く、改善が必要とされていた。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹に見えることを言う。この凸凹がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させる為歩留りを低下させる。特にレジストパターンサイズがクオーターミクロン以下になるに伴い、ラインエッジラフネスの改善の要求が高まってきているが、改善の指針はこれまでほとんど開示されていなかった。また、このような化学増幅型のレジストは、いまだ露光マージンにおいて改善の余地があった。ここで露光マージンとしては、露光量が変化すると、それに従って得られるパターンの線幅は変化してしまう現象をいう。更に、このような化学増幅型のレジストは、いまだ現像時に欠陥を生じたり、固形分を溶剤に溶かす時や経時保存の時にパーティクルが発生したり、あるいは経時保存により感度の変動したりといった問題が生じた。

【0009】更にまた、このような化学増幅型のレジストは、微小なコンタクトホールパターンやトレンチパターンの解像性について満足できるものではなかった。コンタクトホールとは、半導体デバイスの電極用金属を半導体表面まで通す穴であり、近年、半導体デバイスの製造において、微細な線幅の形成に加え、コンタクトホールの形式に関しても微小化が進んでおり、微小なコンタクトホールパターンを解像できるポジ型フォトレジスト組成物が求められてきている。ところが、微小なコンタクトホールを解像するために、どのようなレジスト素材を設計すればよいかこれまで全く知られていなかった。また、微細な線幅を得るのに適したレジストが必ずしも微小なコンタクトホールパターンの解像には適さないことがわかってきている。トレンチとは、コンタクトホールが連なった溝状のパターンをいい、トレンチについても、コンタクトホール同様に微小化が進み、微小なトレンチパターンを解像できるポジ型フォトレジスト組成物が望まれてきている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、デフォーカスラチチュードが広く、プロセス許容性が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、半導体デバイスの製造において、エッジラフネスが改善されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。更にまた、本発明の他の目的は、半導体デバイスの製造において、露光マージン（特に孤立ラインの露光マージン）に対する改善効果がある、すなわち露光量を変化させたときの、孤立ラインの線幅変動が小さいポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、半導体デバイスの製造におい

11

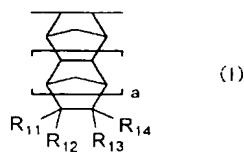
て、現像欠陥の発生が軽減されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、固形分を溶剤に溶かす時や経時保存時のパーティクルの発生を防止できるポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、経時保存による感度の変動を防止できるポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。更に、本発明の他の目的は、半導体デバイスの製造において、コンタクトホールパターンやトレンチパターンについても良好な解像性を有するポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

## 【0011】

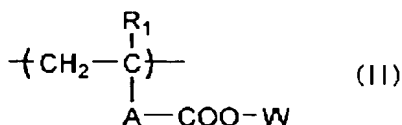
【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造の繰り返し構造単位を含有する酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。また、特定の酸分解性樹脂と特定の光酸発生剤を併用することによっても本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。更にまた、特定の構造の繰り返し構造単位を含有する酸分解性樹脂と特定の溶剤を併用することによっても本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。更にまた、特定の構造の繰り返し構造単位を含有する酸分解性樹脂と特定の化合物とを組み合わせ使用することによっても本発明の目的が達成されることを見出した。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0012】(1) (A) 下記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位および下記一般式 (II) で示される繰り返し構造単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有

## 【化12】



## 【化13】



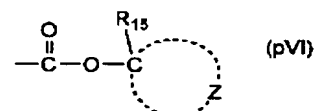
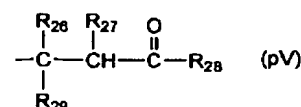
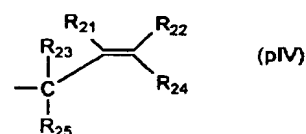
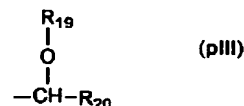
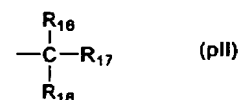
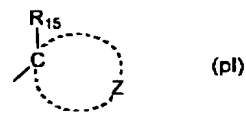
一般式 (I) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$  は、各々独立に水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。a は 0 または 1 である。一般式 (II) 中、 $R_1$  は、水素原子又はメチル基を表す。A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、ウルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基が組み合わさるを表す。W は、下記一般式 (pI) ～ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む

(pI) ～ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む

12

部分構造のうち少なくとも1つを表す。

## 【化14】



式中、 $R_{15}$  は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は *sec*-ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{16} \sim R_{20}$  は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{16} \sim R_{18}$  のうち少なくとも 1 つ、もしくは  $R_{19}$ 、 $R_{20}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{21} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{21} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{26}$ 、 $R_{28}$  のいずれかは炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{26} \sim R_{29}$  は、各々独立に、炭素数 1 ～ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{26} \sim R_{28}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

(2) 前記一般式 (II) で示される繰り返し構造単位の樹脂中の含有量が全繰り返し構造単位に対して 5 重量% ～ 30 重量%であることを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型フォトレジスト組成物

(3) 前記一般式 (II) で示される繰り返し構造単位の樹脂中の含有量が全繰り返し構造単位に対して 1 重量% ～ 20 重量%であることを特徴とする上記 (1) に記

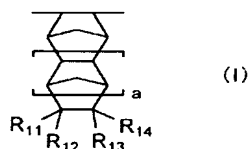


13

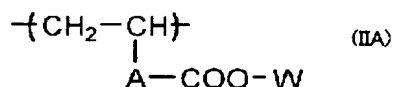
載のポジ型フォトレジスト組成物。

(4) (A) 下記一般式 (I) で示される繰り返し構造単位および下記一般式 (IIA) で示される繰り返し構造単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化15】



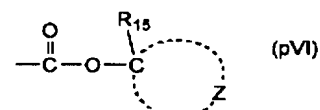
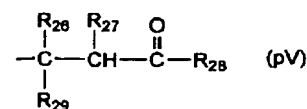
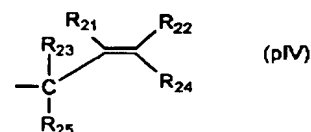
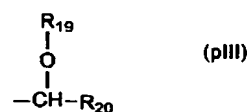
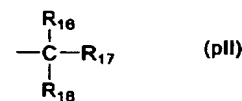
【化16】



一般式 (I) 中、 $R_{11} \sim R_{14}$  は、各々独立に水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 $a$  は 0 または 1 である。一般式 (IIA) 中、 $A$  は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 $W$  は、下記一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも 1 つを表す。

【化17】

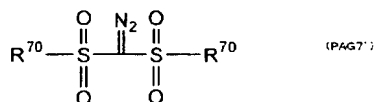
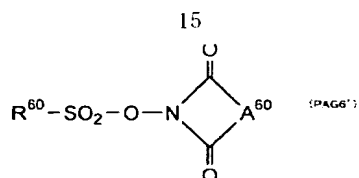
14



式中、 $R_{15}$  は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基又は  $sec$ -ブチル基を表し、 $Z$  は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{16} \sim R_{20}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{16} \sim R_{18}$  のうち少なくとも 1 つ、もしくは  $R_{19}$ 、 $R_{20}$  のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{21} \sim R_{25}$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{21} \sim R_{25}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、 $R_{26}$ 、 $R_{28}$  のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{26} \sim R_{29}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{26} \sim R_{29}$  のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。

(5) 上記 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記一般式 (PAG6') で表されるイミドスルホネート系化合物又は下記一般式 (PAG7') で表されるジアゾジスルホン系化合物を含有することを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型フォトレジスト組成物

【化18】



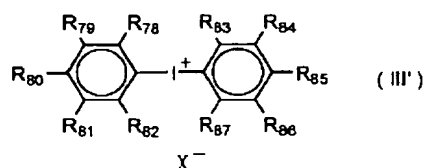
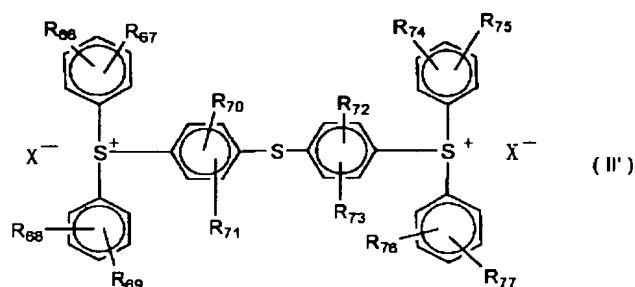
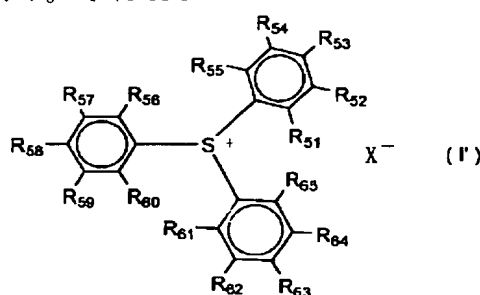
式(PAG6')中、R<sup>60</sup>は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。A<sup>60</sup>は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、環状アルケニレン基、又はアリーレン基を示す。式(PAG

\* 7')中、R<sup>70</sup>は、各々独立に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換基を有していてもよいアリール基を表す。

(6) (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、更に、スルホニウム塩化合物を含有することを特徴とする上記(5)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(7) 上記(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、下記一般式(I')～(III')で表される化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化19】



上記一般式(I')～(III')中、R<sub>51</sub>～R<sub>87</sub>は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、又は-S-R<sub>88</sub>基を表す。R<sub>88</sub>は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R<sub>51</sub>～R<sub>55</sub>、R<sub>56</sub>～R<sub>77</sub>、R<sub>78</sub>～R<sub>87</sub>のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。X<sup>-</sup>は、R<sup>10</sup>S O<sub>3</sub>を表す。ここでR<sup>10</sup>は、炭素数2以上のフッ素置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。(8) X<sup>-</sup>がR<sup>10</sup>がC(F)<sub>y</sub>(C(F)<sub>2</sub>)<sub>y</sub> (ここで、yは1～15の整数である)で示されるフッ素置換直鎖状アルキル

基であることを特徴とする上記(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

(9) yが1～9の整数であることを特徴とする上記

(7)に記載のポジ型レジスト組成物

(10) yが1～5の整数であることを特徴とする上記

(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

(11) 更に(S1)下記溶剤A1群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B1群から選択される少なくとも1種、もしくは溶剤A1群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C1群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A1群：酢酸メトン

B1群：乳酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル

17

ル、酢酸エステル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル

C1群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(12)更に(SI)下記溶剤A1群から選択される少なくとも1種、下記溶剤B1群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤C1群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A1群：鎖状ケトン

B1群：乳酸アルキル、アルコキシプロピオン酸アルキル、酢酸エステル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル

C1群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(13)更に(SII)下記溶剤A2群から選択される少なくとも1種と下記溶剤B2群から選択される少なくとも1種、もしくは溶剤A2群から選択される少なくとも1種と下記溶剤C2群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A2群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

B2群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C2群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(14)更に(SII)下記溶剤A2群から選択される少なくとも1種、下記溶剤B2群から選択される少なくとも1種、及び下記溶剤C2群から選択される少なくとも1種とを含有する混合溶剤

A2群：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート

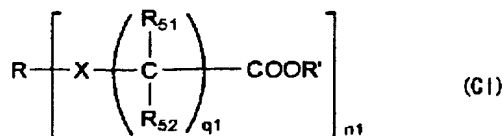
B2群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキル

C2群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートを含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

(15)更に下記一般式(CI)又は(CII)で表される化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化20】

18



一般式(CI)中、Xは、酸素原子、硫黄原子、-N

10 (R<sub>53</sub>)-、又は単結合を表す。R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>及びR<sub>53</sub>は、各々独立に水素原子又はアルキル基を表し、R'は、-COOR'で酸分解性基を構成する基を表す。Rは有橋式炭化水素、飽和環式炭化水素またはナフタレン環を含むn1個の残基を表す。n1は1~4の整数を示し、q1は0~10の整数を示す。一般式(CII)中、R<sub>60</sub>は、アルキル基又はハロゲン原子を表し、R<sub>61</sub>は、-O-R<sub>61</sub>で酸分解性基を構成する基を表し、m1は0~4の整数を示す。p1は1~4の整数を示す。

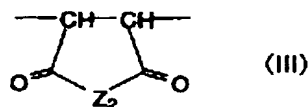
20 (16)更に下記一般式(CIII)で示される多環系構造上に酸不安定性基により保護されているカルボン酸基を含む置換基を少なくともひとつ有する構造を、少なくとも二つ有する化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化21】



30 (17)上記(A)樹脂が更に下記一般式(III)で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする上記(1)~(16)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化22】



式(III)中：Z<sub>2</sub>は、-O-又は-N(R<sub>3</sub>)-を表す。ここでR<sub>3</sub>は、水素原子、水酸基又は-O-SO<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>を表す。R<sub>4</sub>は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

(18)更に(D)有機塩基性化合物、(E)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)~(17)のいずれかに記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【発明の実施形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する

1 (A)酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶50 解速度が増加する樹脂(以下、「酸分解性樹脂」とい

う)。酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式 (I) において、 $R_{11} \sim R_{14}$  は、水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 $R_{11} \sim R_{14}$  のアルキル基としては、炭素数 1~12 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 1~10 のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。このアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基等が挙げられる。これらのアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基の好ましい炭素数は 4 以下である。一般式 (I) 中、*a* は 0 または 1 である。

【0014】酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式 (II) 中、 $R_1$  は、水素原子又はメチル基を表す。一般式 (II) 及び (IIA) において、A のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

— [C (R<sub>f</sub>) (R<sub>g</sub>)]<sub>r</sub>—

上記式中、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub> は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1~4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。*r* は 1~10 の整数である。一般式 (II) 及び (IIA) において、A のシクロアルキレン基としては、炭素数 3 から 10 個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0015】一般式 (II) 及び (IIA) における W は、一般式 (pI) ~ (pVI) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも 1 つを表す。一般式

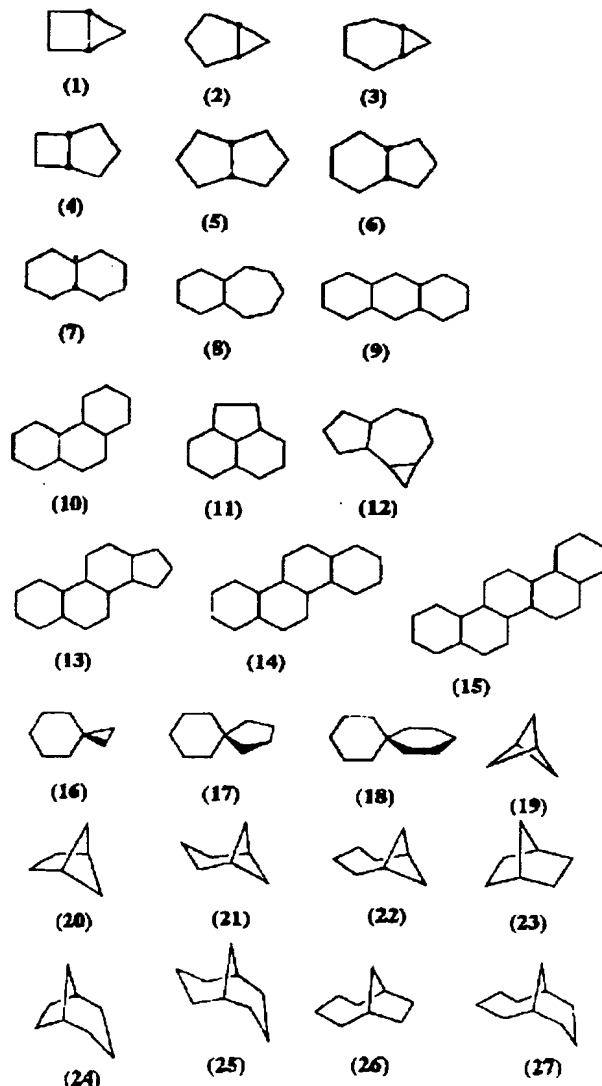
(pI) ~ (pVI) において、 $R_{16} \sim R_{29}$  におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数 1~4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシルオキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボキシ基、ニトロ

基等を挙げることができる。

【0016】 $R_{16} \sim R_{29}$  における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は 6~30 個が好ましく、特に炭素数 7~25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

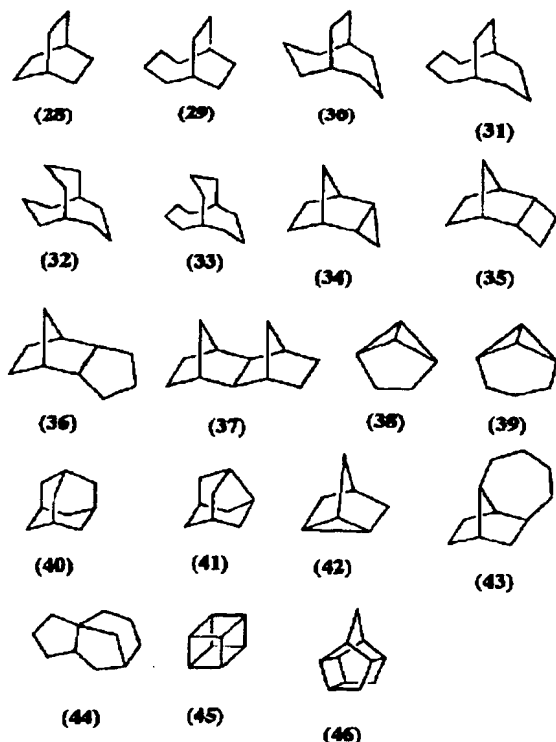
【0017】

【化 2.3】



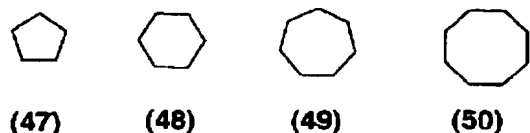
【0018】

【化 2.4】



【0019】

【化 2 5】



【0024】以下、一般式(II)で示される繰り返し構造単位(一般式(II)A)も含む)に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 5 】

【化27】

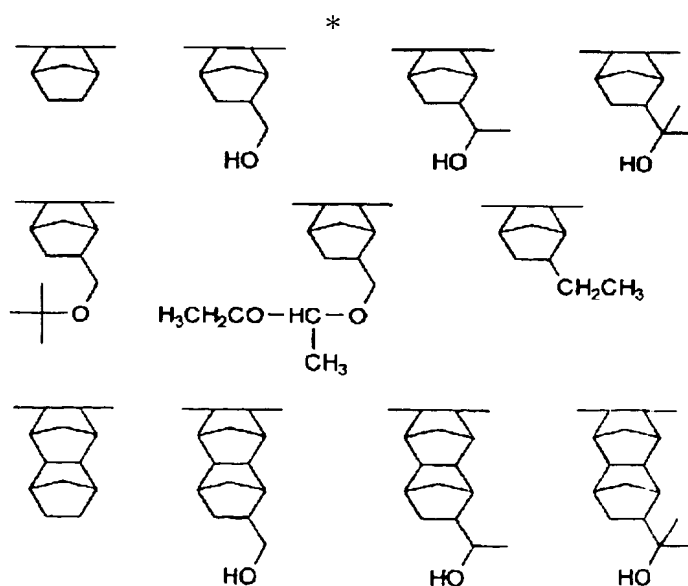
\*【0020】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0021】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0022】以下、一般式(1)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

【化 2 6】

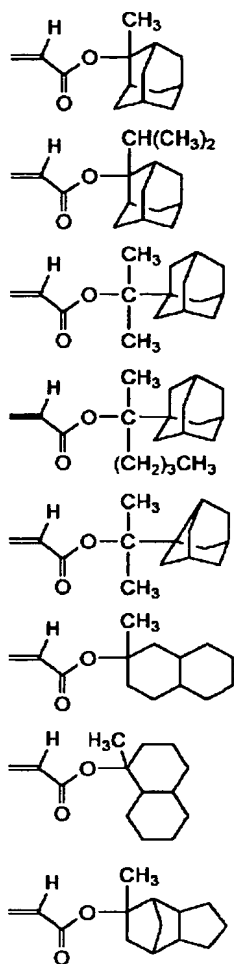
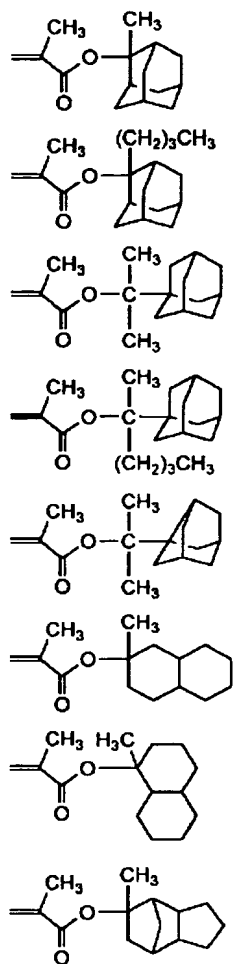


【0024】以下、一般式(II)で示される繰り返し構造単位(一般式(II)A)も含む)に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 5 】

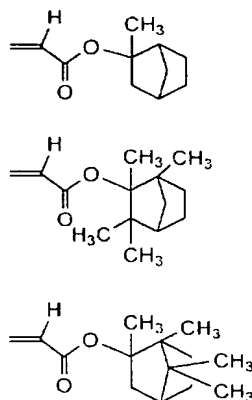
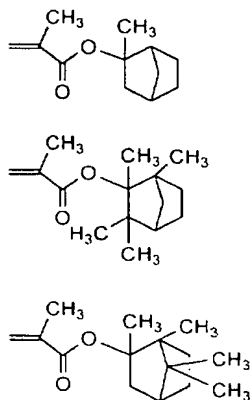
【化27】

23



【0026】

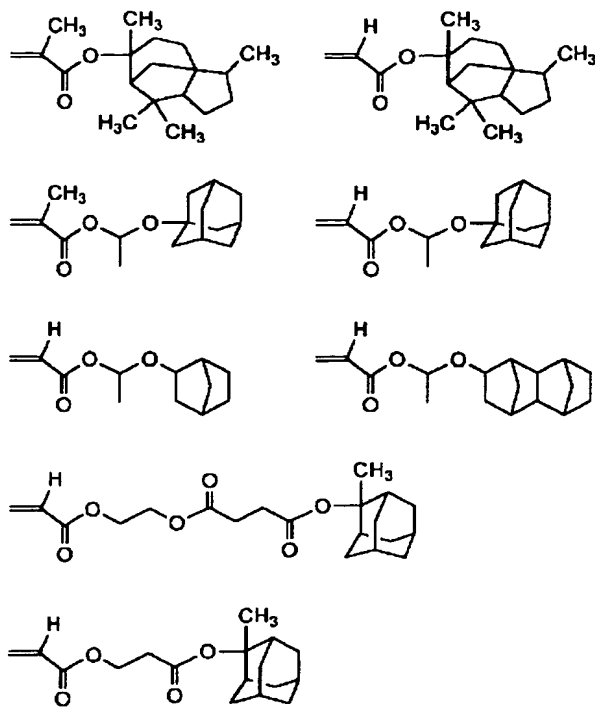
【化28】



【0027】

【化29】

24



10

20

尚、一般式(II)において、 $R_1$ が水素である場合、即ち上記一般式(IIA)で表される繰り返し構造単位を含有させるとラインエッジラフネスが改良されるためより好ましい。

【0028】本発明の(A)の酸分解性樹脂は、更に一般式(III)で示される繰り返し単位を含有することができる。

【0029】一般式(III)において、 $Z_2$ は、 $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を表す。ここで $R_3$ は、水素原子、水酸基又は $-O-SO_2-R_4$ を表す。 $R_4$ は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

【0030】上記 $R_4$ におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基である。

10

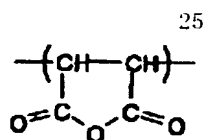
【0031】上記 $R_4$ におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 $R_4$ におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0032】以下、一般式(III)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

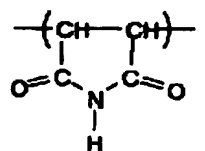
【0033】

50

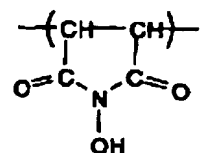
【化30】



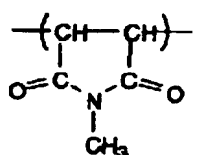
[III-1]



[III-2]



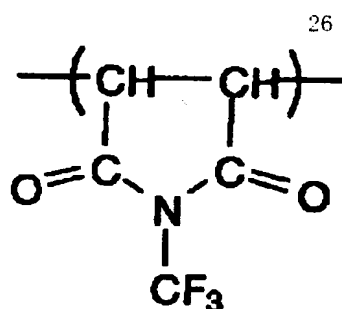
[III-3]



[III-4]

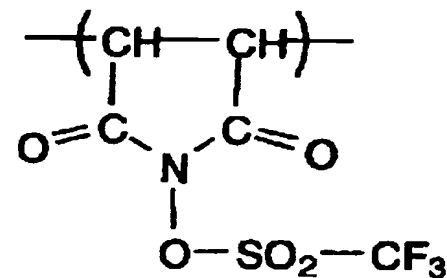
【0034】

【化31】



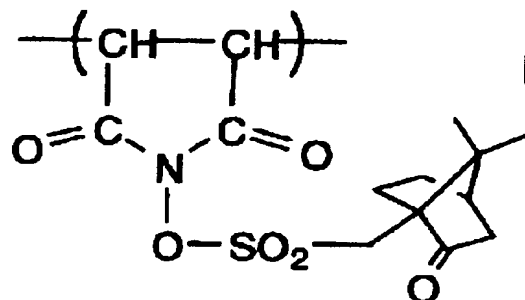
[III-5]

10



[III-6]

20



[III-7]

30 【0035】(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を含有することができる。

【0036】このような繰返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜バリ(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる

【0037】このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリール化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる

50 【0038】具体的には、以下の単量体を挙げることが

できる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- $\gamma$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0039】メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0040】アクリルアミド類：アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $\gamma$ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0041】メタクリルアミド類：メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、 $\gamma$ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0042】アリール化合物：アリールエステル類（例えば酢酸アリール、カプロン酸アリール、カプリル酸アリール、ラウリン酸アリール、パルミチン酸アリール、ステアリン酸アリール、安息香酸アリール、サセト酢酸アリール、乳酸アリール

等）、アリールオキシエタノール等。

【0043】ビニルエーテル類：アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0044】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0045】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0046】その他クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0047】その他にも、上記種々の繰返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。上記の中でも、他の共重成分として、アクリル酸エステル、フマル酸エステルがラインエッジラフネスがさらに向上する点で好ましい。

【0048】本発明において、酸分解性樹脂中、一般式(II)で示される繰返し構造単位の含有量は、全繰返し構造単位中、好ましくは2～50モル%、より好ましくは5～50モル%、更に好ましくは4～45モル%であるが、デフォーカスラチチュードの点に鑑みて特に好ましくは5～30モル%であり、更に好ましくは15～25モル%であり、最も好ましくは15～20モル%である。本発明において、酸分解性樹脂中、一般式(III)で示される繰返し構造単位の含有量は、全繰返し構造単位中、好ましくは5～50モル%であり、より好ましくは10～40モル%であり、さらに好ましくは15～30モル%である。本発明において、上記酸分解性樹脂中の一般式(II)あるいは一般式(III)で示される繰返し構造単位の含有量は、主に対応するモノマーの仕込み量によりコントロールできるが、重合反応の条件、即ち、反応温度、反応時間、ラジカル開始剤の種類と量、反応溶剤の種類、反応濃度等により変化す



る。また、樹脂の取り出し時の再沈工程において使用する溶剤、使用量によっても変化する。

【0049】酸分解性樹脂において、他の各繰返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。酸分解性樹脂中の一般式(I)で示される繰返し構造単位の含有量は、全繰返し構造単位中、25~70モル%が好ましく、より好ましくは28~65モル%、更に好ましくは30~60モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(III)で示される繰返し構造単位を含む場合の含有量は、全繰返し構造単位中20~80モル%が好ましく、より好ましくは25~70モル%、更に好ましくは30~60モル%である。

【0050】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式(I)及び(II)あるいは(IIA)で示される繰返し構造単位を合計した総モル数に対して99 20モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下 \*

\*下、さらに好ましくは80モル%以下である。

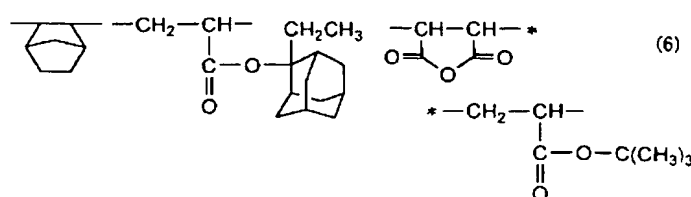
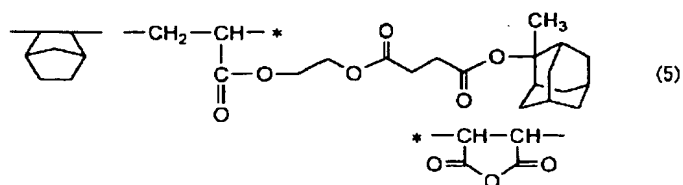
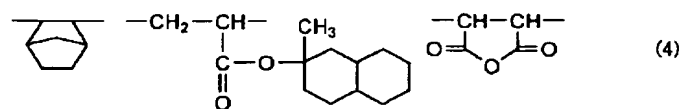
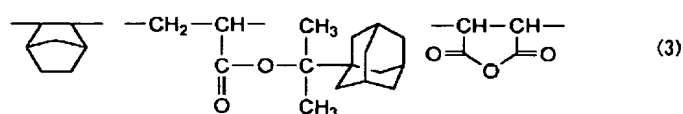
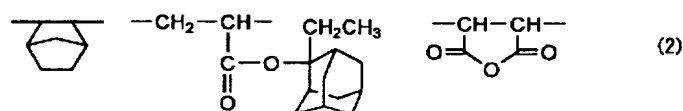
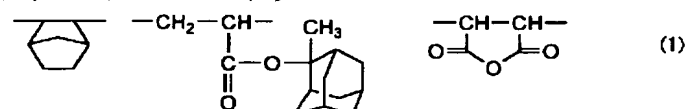
【0051】上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均(Mw:GPC法によるポリスチレン換算値)で、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは1,500~500,000、更に好ましくは2,000~200,000、より更に好ましくは2,500~100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

【0052】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

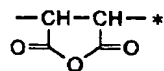
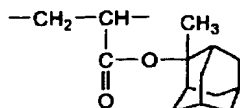
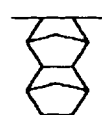
【0053】以下に、(A)成分である酸分解性樹脂の繰返し構造単位の組み合わせの好ましい具体例を示す。

【0054】

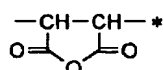
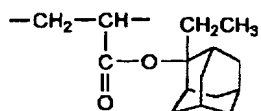
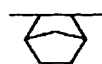
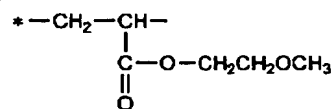
【化32】



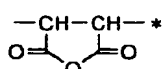
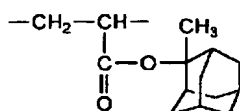
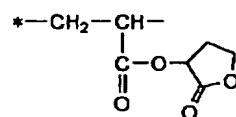
31



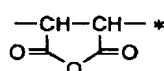
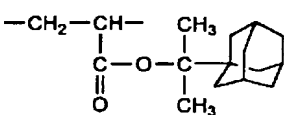
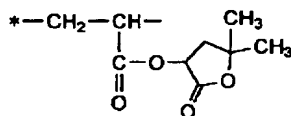
(7)



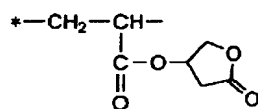
(8)



(9)



(10)

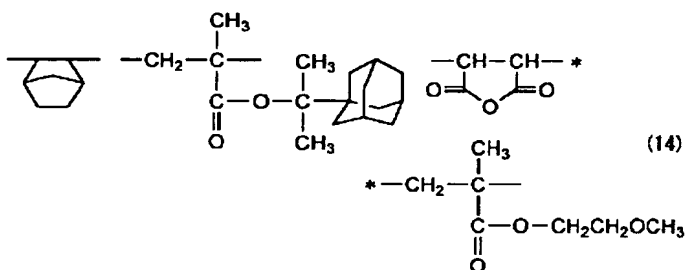
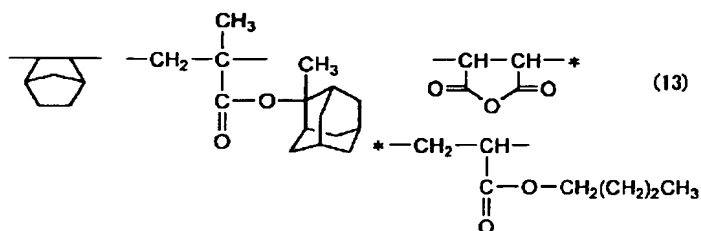
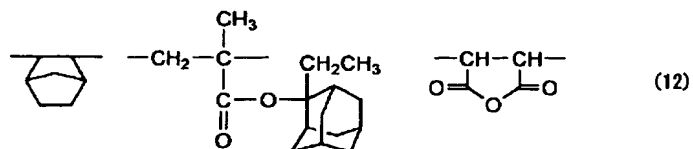
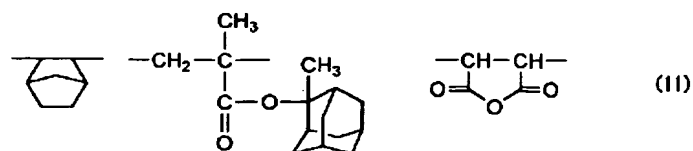


【0056】

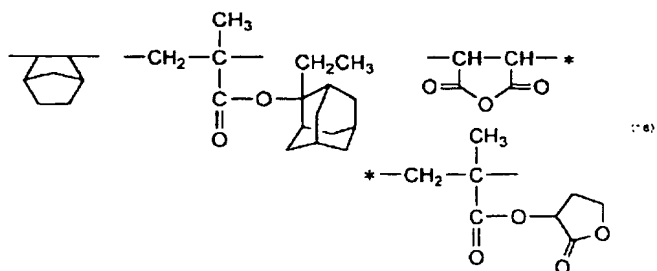
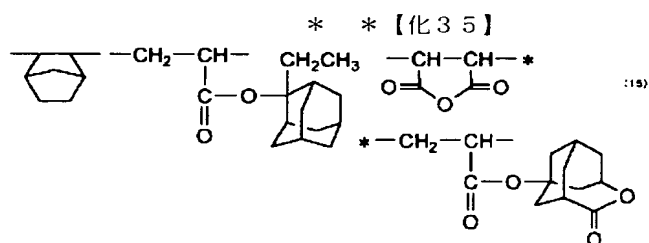
【化34】

33

34



【0057】

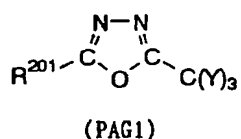


【0058】 (2) (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で用いられる光酸発生剤としては、光ラジカル重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいは

マイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0059】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、 $\alpha$ -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

\*



【0063】式中、 $R^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に

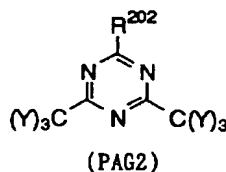
\* 【0060】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0061】上記酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0062】

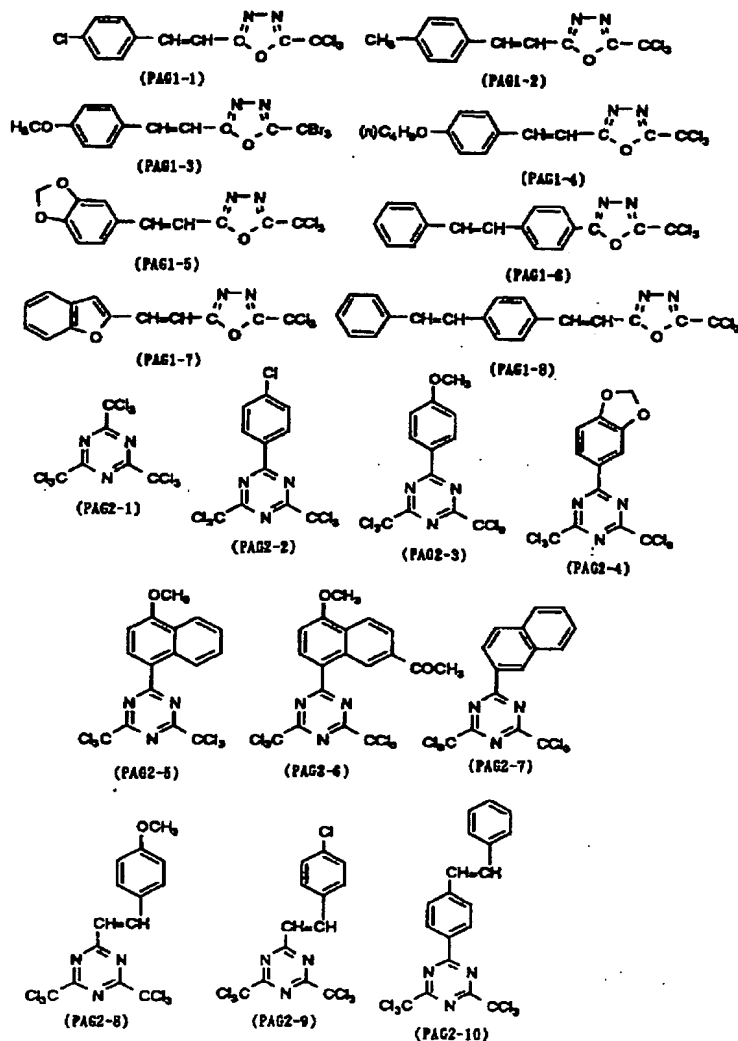
【化36】



は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0064】

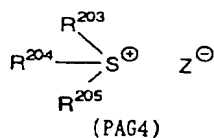
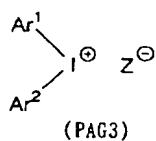
【化37】



【0065】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0066】

【化38】



【0067】ここで式  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0068】 $Z^-$  は、対アニオンを示し、例えば  $B$

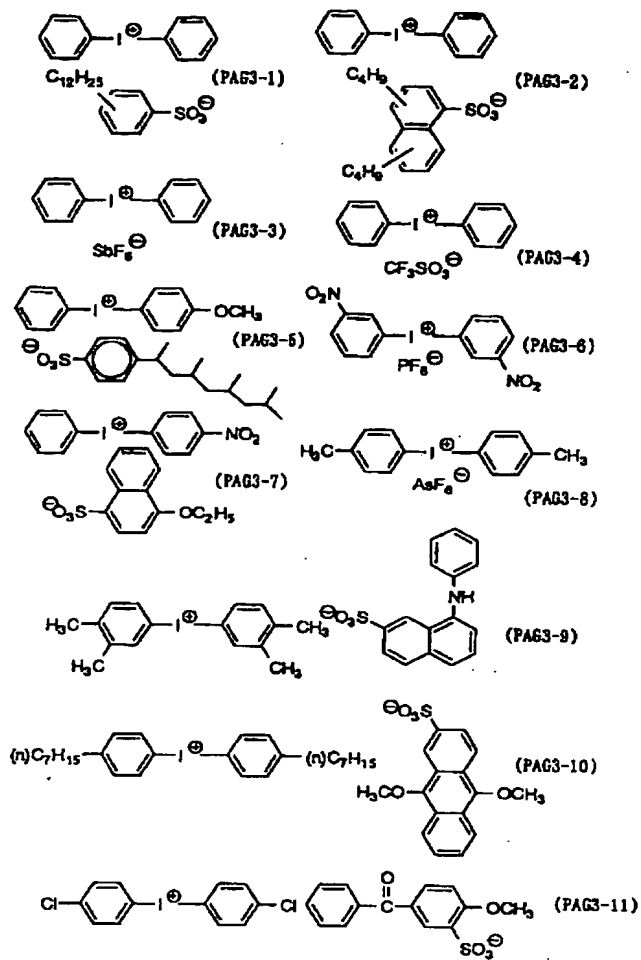
$F_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0069】また  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$  のうちの2つ及び  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0070】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0071】

【化39】

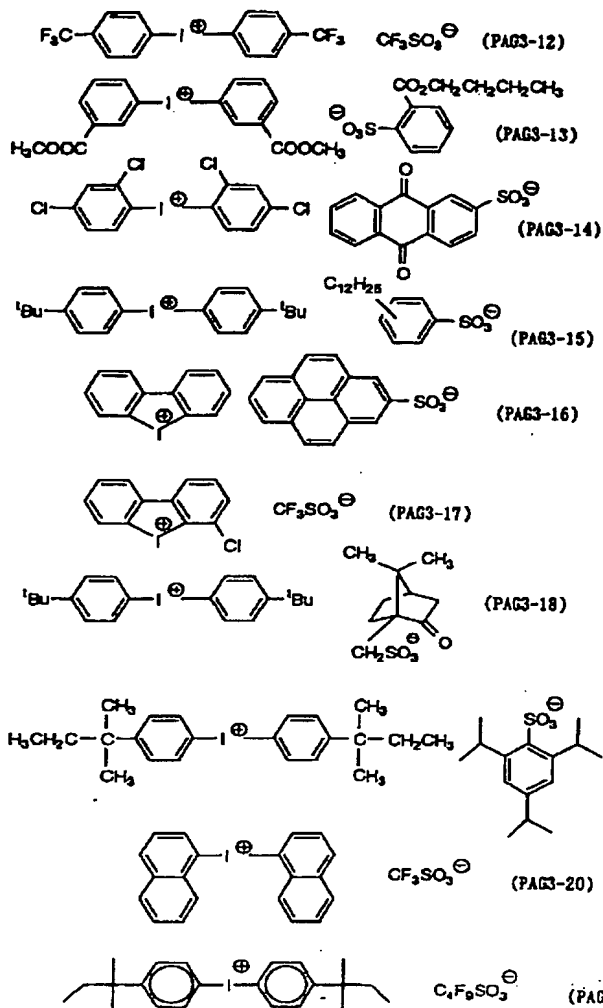


【0072】

【化40】

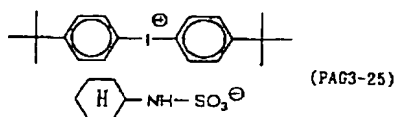
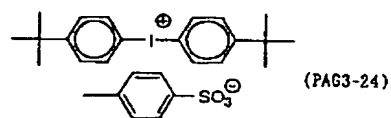
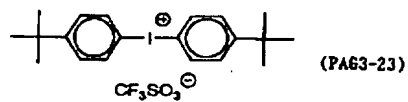
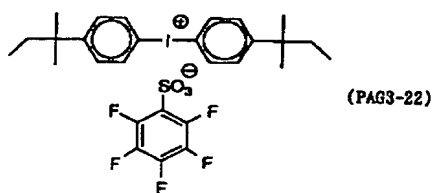
41

42



【0073】

【化41】



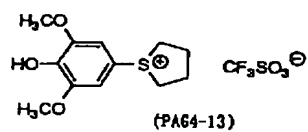
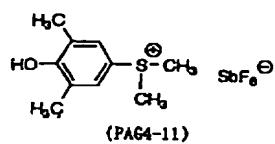
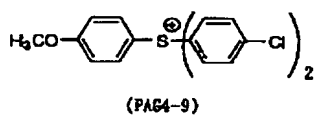
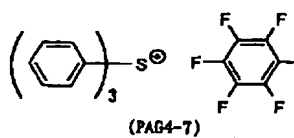
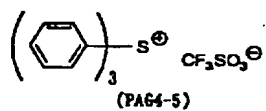
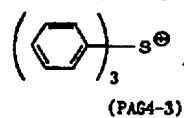
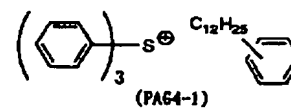
30

【0074】

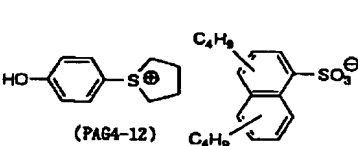
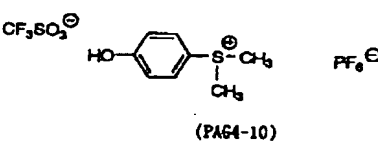
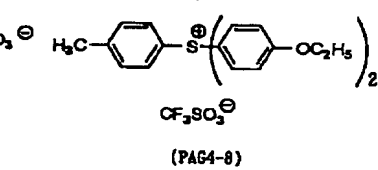
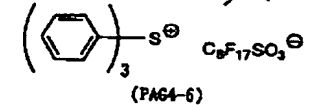
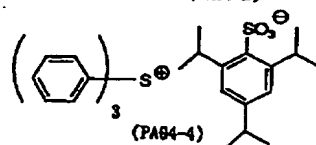
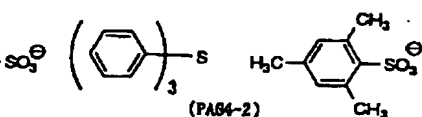
【化42】

40

43



44

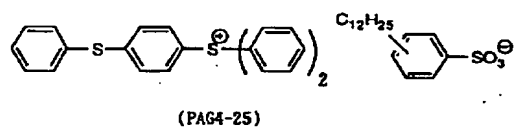
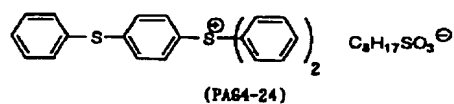
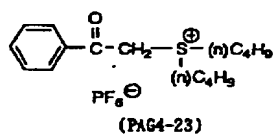
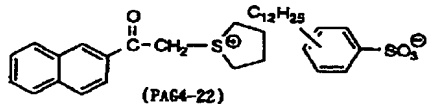
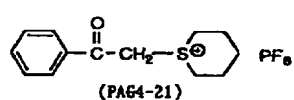
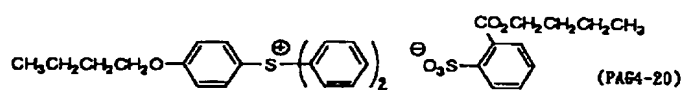
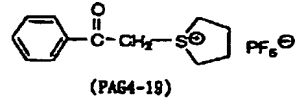
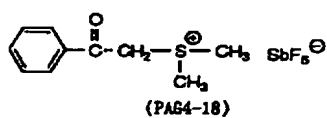
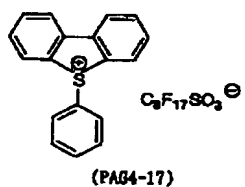
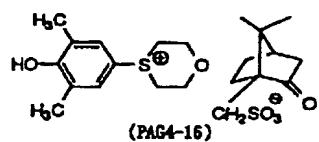
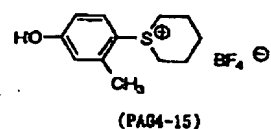
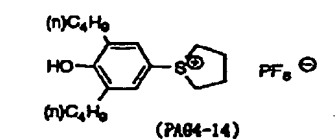


【0075】

【化43】



45

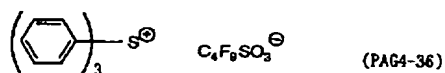
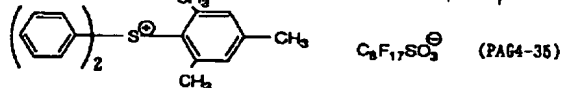
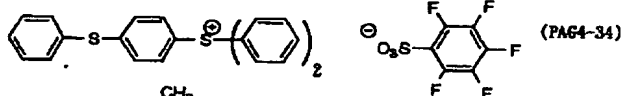
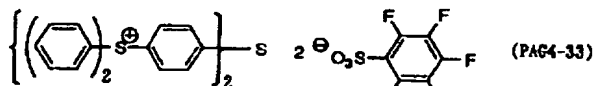
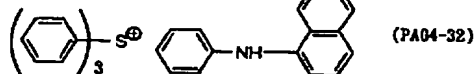
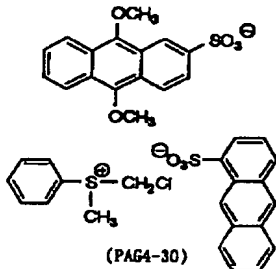
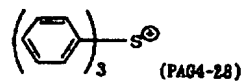
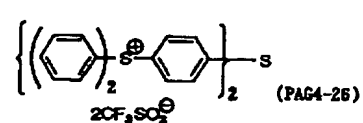


46

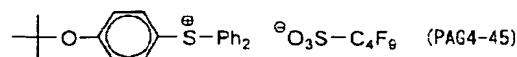
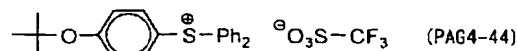
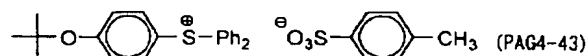
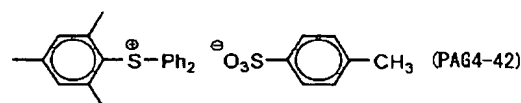
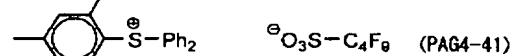
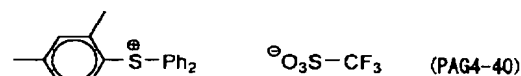
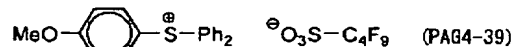
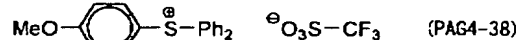
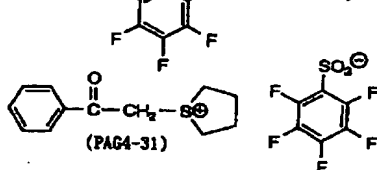
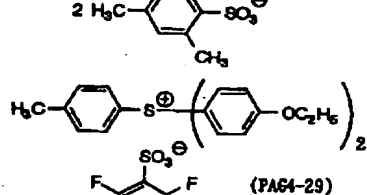
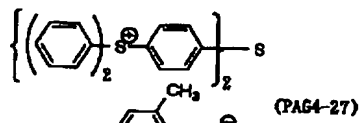
【0076】

【化44】

47



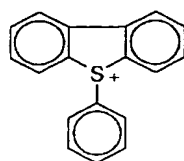
48



【0077】

【化45】

PAG4-37



【0078】

【化46】

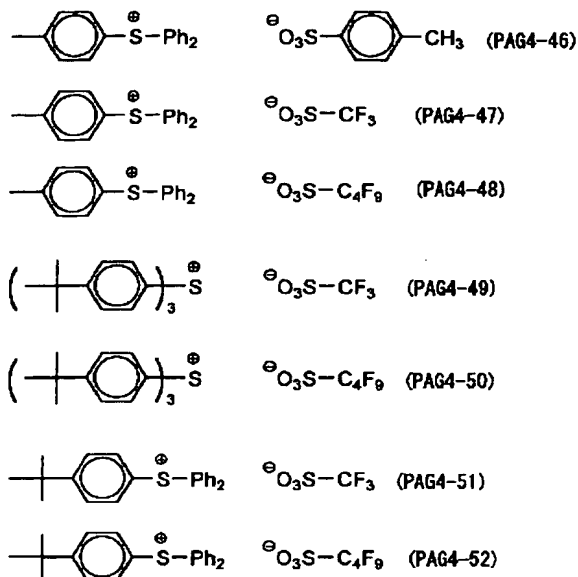
30

40

50

【0079】

【化47】



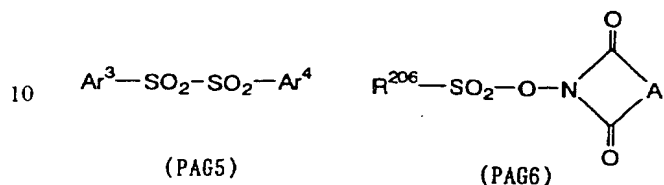
【0080】上記において、Phはフェニル基を表す。  
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニ  
ウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号

及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0081】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0082】

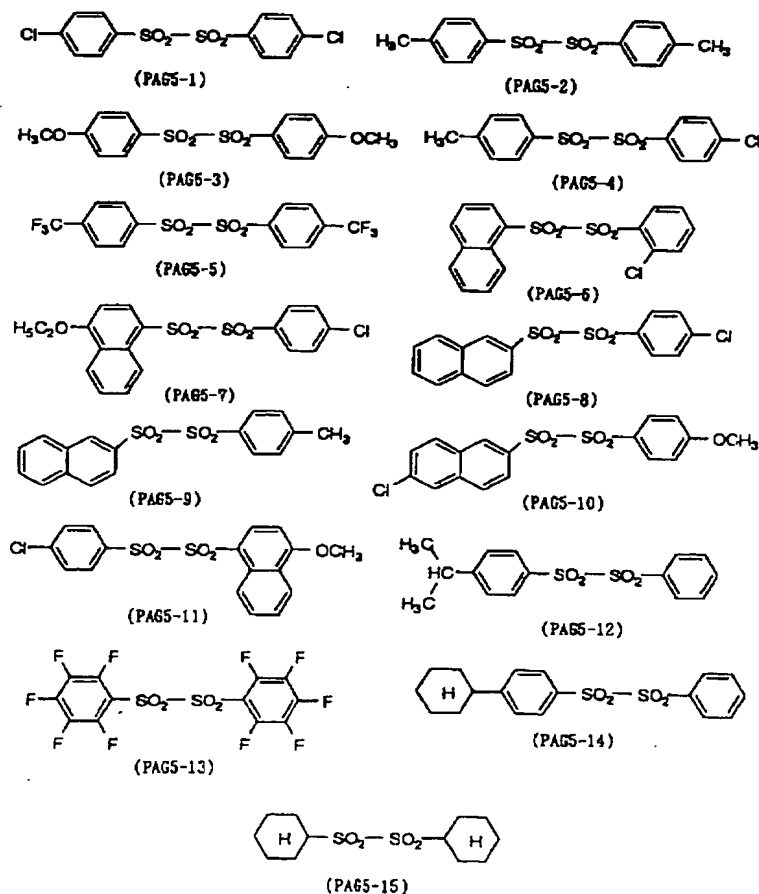
【化48】



【0083】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

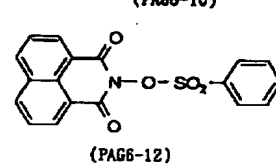
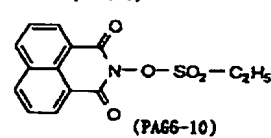
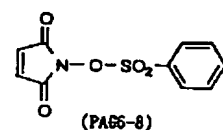
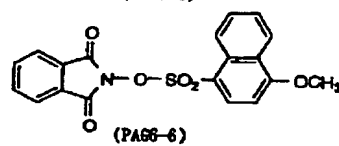
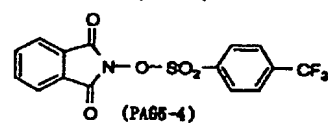
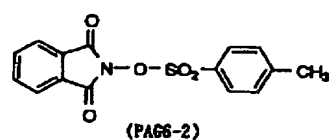
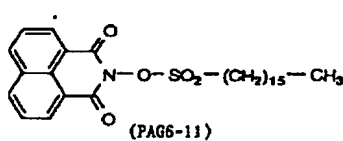
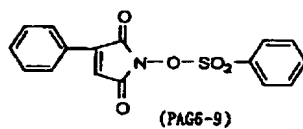
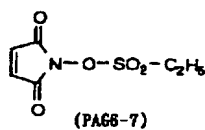
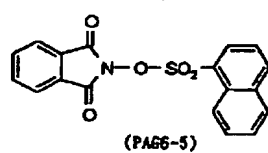
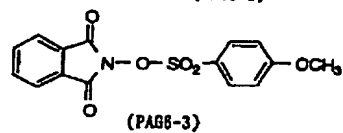
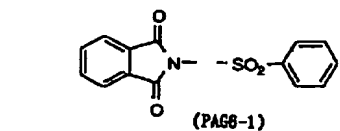
【化49】



【0085】

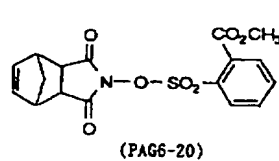
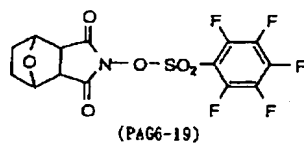
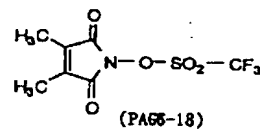
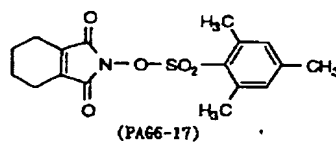
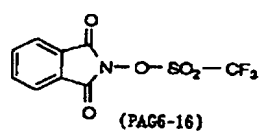
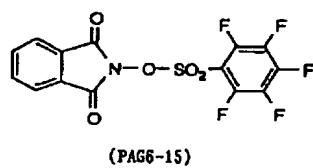
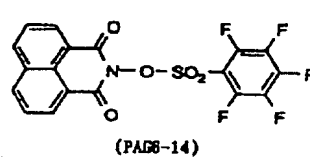
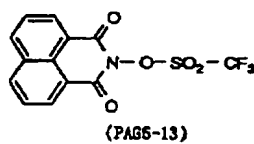
【化50】

51



【0086】

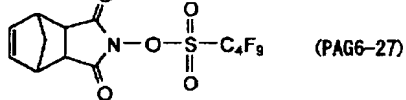
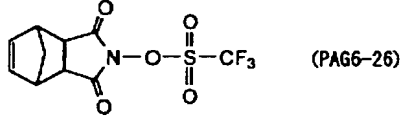
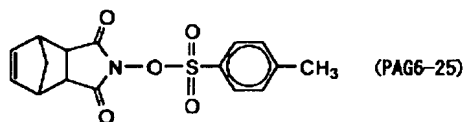
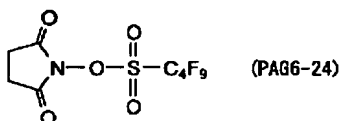
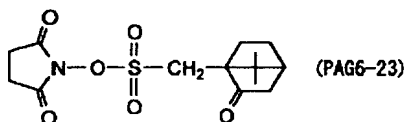
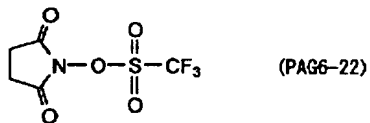
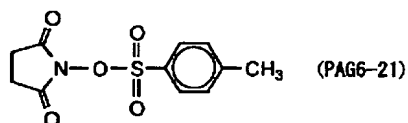
\* \* 【化51】



【0087】

【化52】

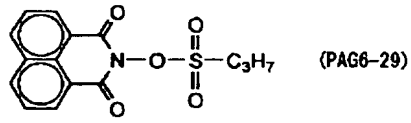
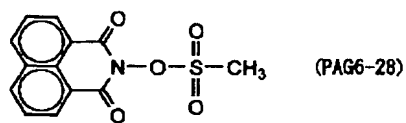
53



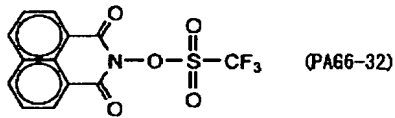
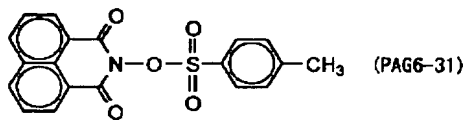
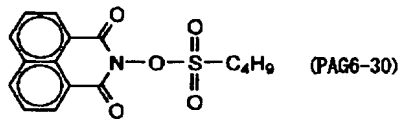
【0088】

【化53】

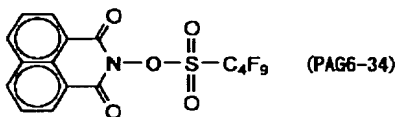
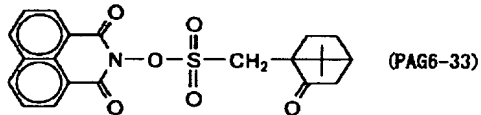
54



10



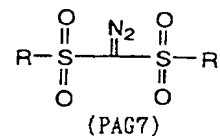
20



【0089】(4) 下記一般式(PAG7)で表される  
ジアゾジスルホン誘導体。

30 【0090】

【化54】

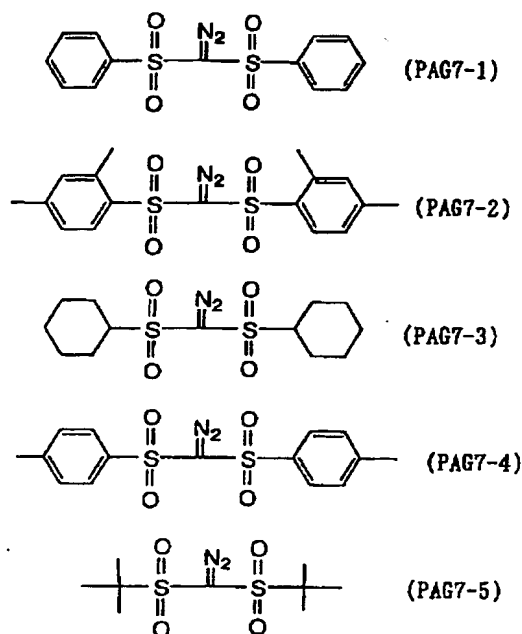


【0091】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル  
基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具  
体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら  
40 に限定されるものではない。

【0092】

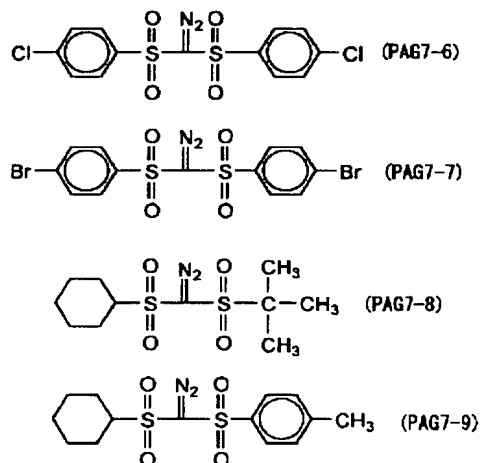
【化55】

55



【0093】

【化56】



【0094】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.01重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0095】本発明において、上記光酸発生剤として上記一般式（PAG6'）で示される化合物及び一般式（PAG7'）で示される化合物の群から選択される少なくとも1種を含有することがラインエッジラフネスの改良の点で好ましい。上記一般式（PAG6'）中、R<sup>70</sup>は、置換基を有していてもよいアリール基（好ましくは炭素数1～18、具体例としては、例えば、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>、

56

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、エチル基が挙げられる）、又は、置換基を有していてもよいアリール基（好ましくは炭素数6～14、具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる）を示す。A<sup>60</sup>は、置換基を有していてもよい、アルキレン基（好ましくは炭素数2～10）、環状アルキレン基（好ましくは炭素数6～14）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～10）、環状アルケニレン基（好ましくは炭素数6～14）、又はアリーレン基（好ましくは炭素数6～14）を示す。

ここで、環状アルキレン基としては、シクロヘキサン残基、ノルボルナン残基等が挙げられる。環状アルケニレン基としては、シクロヘキセン残基、ノルボルネン残基等が挙げられる。これらの更なる置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、酸素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2～5個のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、樟脳残基等が挙げられる。また、上記の置換基中で、環状構造を有するものは、環を構成する炭素原子の代わりに酸素原子等を含んでもよい。上記一般式（PAG7'）において、R<sup>70</sup>は、各々独立に、置換していてもよい直鎖、分岐又は環状アルキル基（好ましくは炭素数2～10）、あるいは置換していてもよいアリール基（好ましくは炭素数6～14）を表す。有しうる置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子等、具体的には、メチル基、t-ブチル基、メトキシ基、臭素原子、塩素原子等を挙げることができる。式（PAG7'）中の複数のR<sup>70</sup>の各々は、同じでも異なってもよい。

【0096】上記イミドスルホネート系光酸発生剤（PAG6'）又はジアゾジスルホン系光酸発生剤（PAG7'）の添加量は、組成物中の固形分を基準として、好ましくは0.001～20重量%の範囲で用いられ、より好ましくは0.01～15重量%、特に好ましくは0.1～10重量%で使用される。添加量が0.001重量%より少ないとラインエッジラフネス改善効果が低下する傾向があり、また添加量が20重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルが悪化したり、プロセス（特にベーク）マージン、露光マージンが狭くなる傾向がある。

【0097】尚、上記イミドスルホネート系又はジアゾジスルホン系光酸発生剤（PAG6'）、（PAG7'）に加え、更にスルホニウム塩化合物系の光酸発生剤を併用することが好ましい。この併用によりラインエッジラフネスが更に一層改善され、解像性も優れるようになる。併用できるスルホニウム塩化合物としては、前述の式（PAG4）で表される化合物等を挙げることができる。この場合、スルホニウム塩化合物は、本発明の組成物の固形分に対して、好ましくは0.1～10重量

%, より好ましくは0.5~6重量%の範囲で使用される。本発明において、上記光酸発生剤(PAG6')又は(PAG7')を使用する場合に上記(PAG4)の他に前述した他の光酸発生剤を併用してもよい。尚、本発明において上記光酸発生剤(PAG6')又は(PAG7')を使用した場合に、併用できる他の光酸発生剤の添加量は、(PAG6')又は(PAG7')100重量部に対して、通常1000重量部以下、好ましくは700重量部以下、より好ましくは500重量部以下である。

【0098】また、本発明においては光酸発生剤として上記一般式(I')~(III')で表される化合物の少なくとも1種が用いることが露光マージンの改善の点で特に好ましい。一般式(I')~(III')において、R<sub>51</sub>~R<sub>88</sub>の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。R<sub>51</sub>~R<sub>87</sub>の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。

【0099】環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。R<sub>51</sub>~R<sub>87</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R<sub>88</sub>のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0100】また、R<sub>51</sub>~R<sub>65</sub>、R<sub>66</sub>~R<sub>77</sub>、R<sub>78</sub>~R<sub>88</sub>のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン

環、ピロール環等を挙げることができる。

【0101】一般式(I')~(III')において、X<sup>-</sup>は、R<sup>F</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>で表されるアニオンである。ここでR<sup>F</sup>は、炭素数が2以上、好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~5のフッ素置換された直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基である。好ましいR<sup>F</sup>としては、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>y</sub>で表され、yが1~15の整数であるフッ素置換直鎖状アルキル基であり、より好ましくはyが1~9の整数、さらに好ましくはyが1~5の整数のフッ素置換直鎖状アルキル基である。これらのフッ素置換直鎖状アルキル基[CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>y</sub>]を用いることにより、感度、解像力のバランスに優れ、また露光から後加熱までの経時によっても性能変化が小さくなる。R<sup>F</sup>としては、具体的には、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>13</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-であり、好ましくはCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-であり、更に好ましくはCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-である。特に好ましくはCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-である。

【0102】上記一般式(I')~(III')で表される化合物のなかでも特に好ましい光酸発生剤は、一般式(I')で表され、かつX<sup>-</sup>がCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である化合物である。

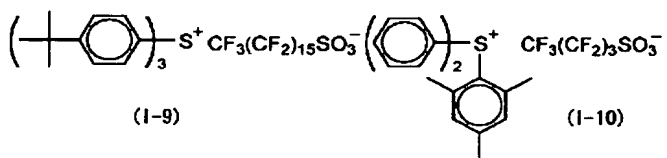
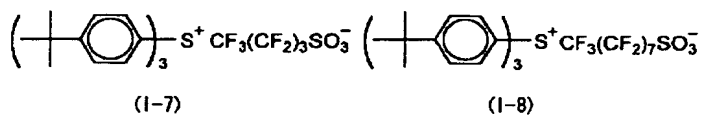
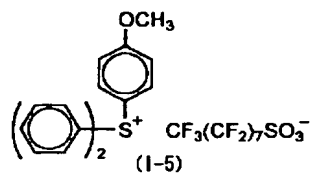
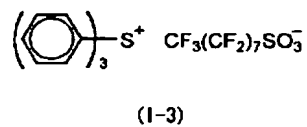
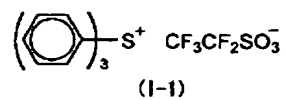
【0103】このようなアニオン部がフッ素置換されたアルキル基を有するスルホン酸アニオンで構成されている一般式(I')~(III')で表される化合物を光酸発生剤として用い、かつ前記特定構造の樹脂成分(A)と組み合わせることにより、本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザ光(波長193nm)の露光に対する十分な感度及び解像力を有し、しかも露光マージンの改善効果が優れる。

【0104】一般式(I')~(III')で表される光酸発生剤の具体例として、下記の化合物(I-1)~(I-32)、(II-1)~(II-11)、(III-1)~(III-22)を挙げることができる。

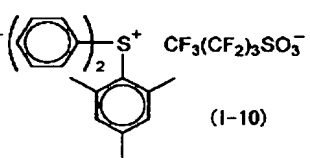
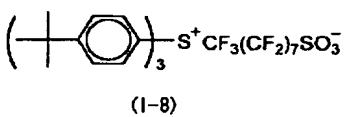
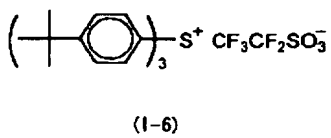
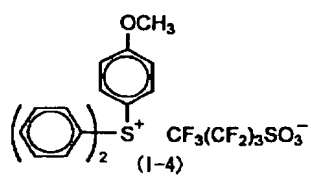
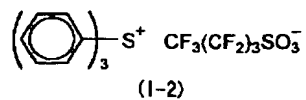
【0105】

【化57】

59



60

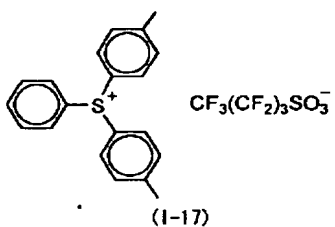
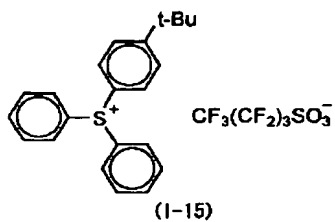
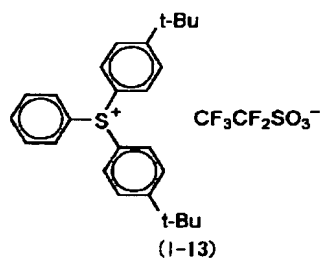
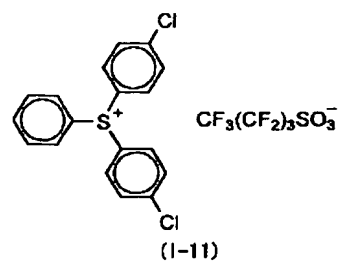


【0106】

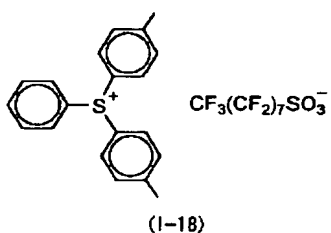
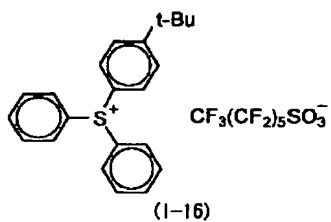
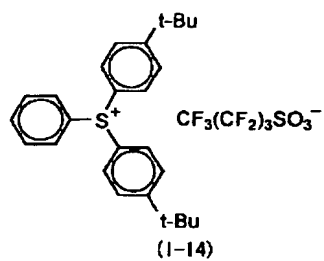
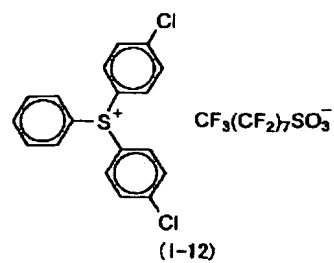
【化58】



61



62

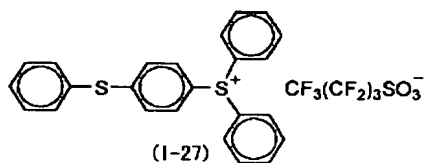
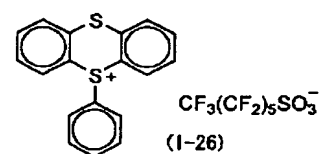
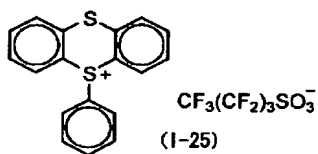
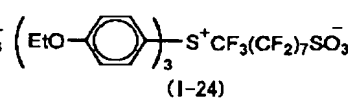
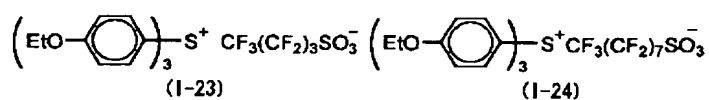
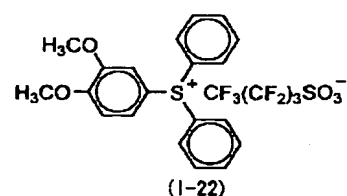
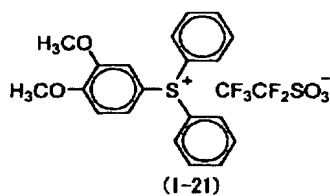
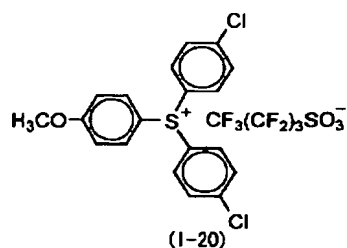
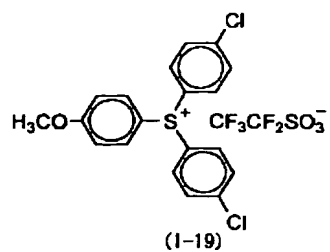


【0107】

【化59】

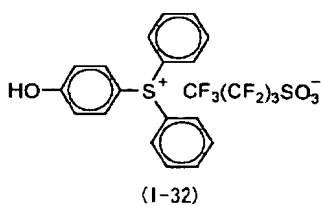
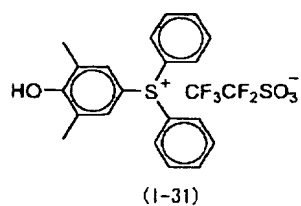
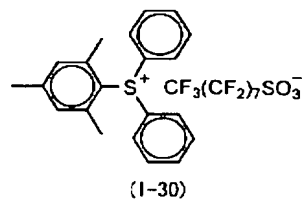
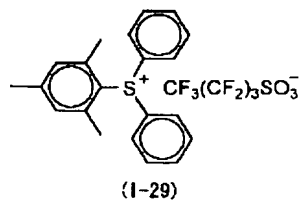
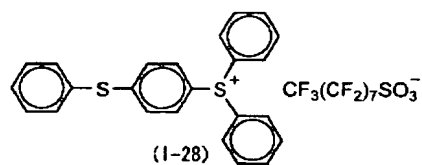
63

64



【0108】

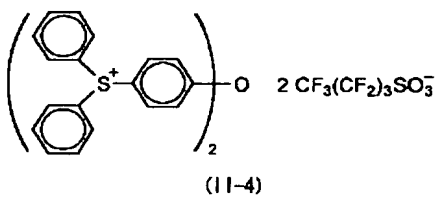
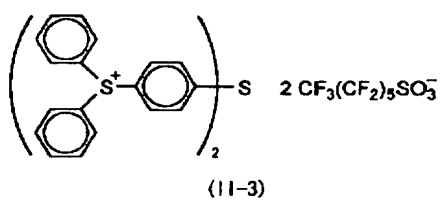
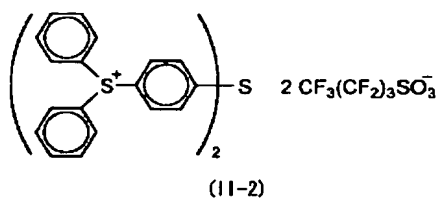
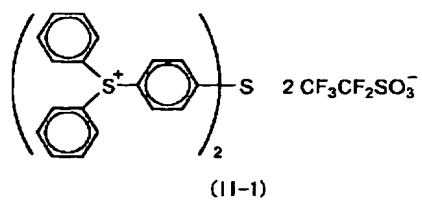
\* \* 【化60】



【0109】

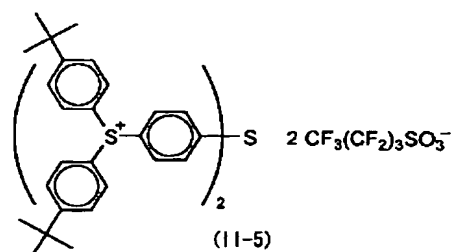
【化61】

65

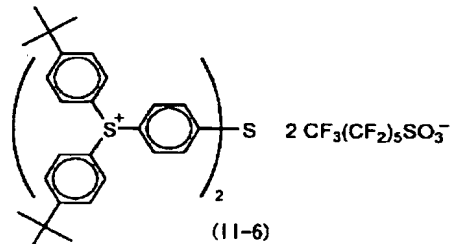


【0110】  
【化62】

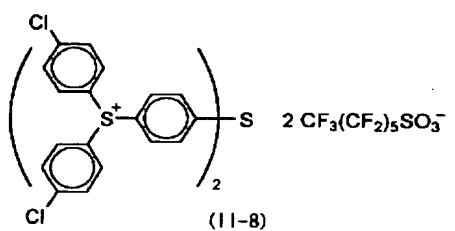
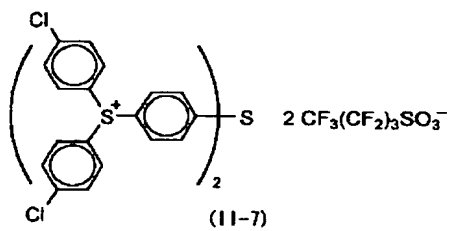
66



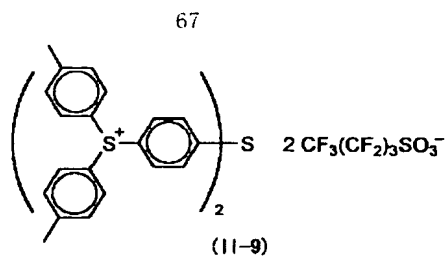
10



20

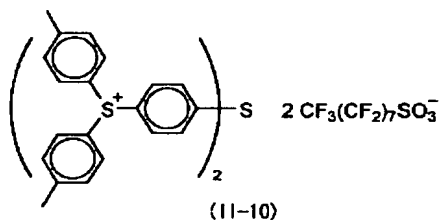


30 【0111】  
【化63】

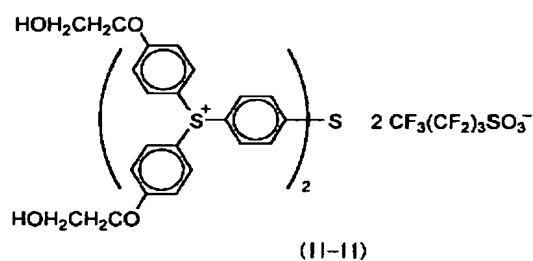


\*【0112】

【化64】

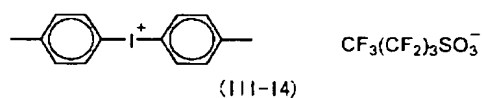
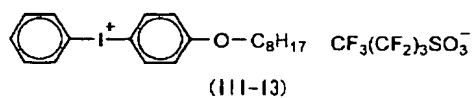
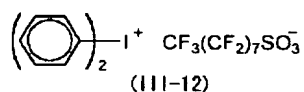
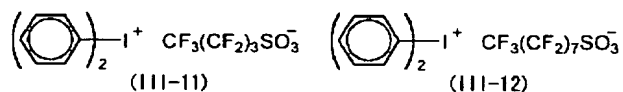
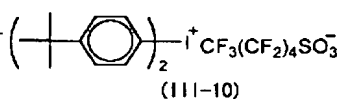
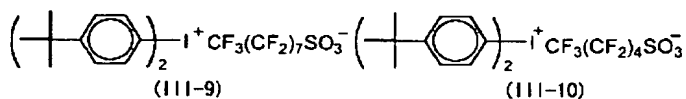
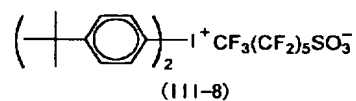
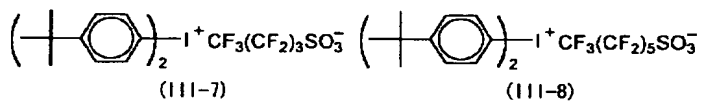
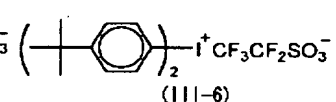
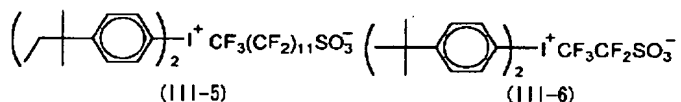
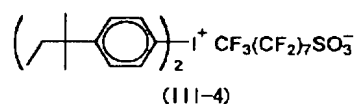
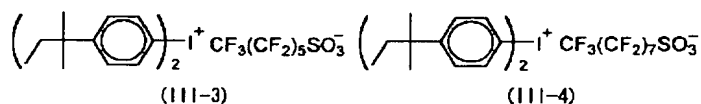
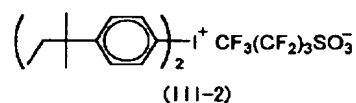
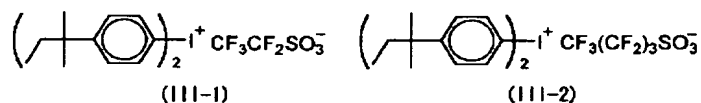


10



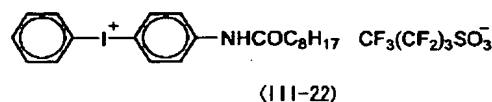
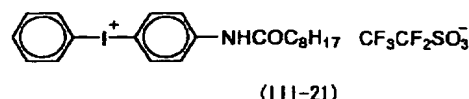
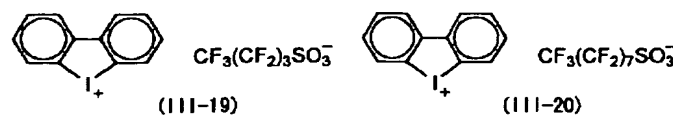
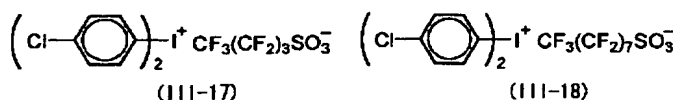
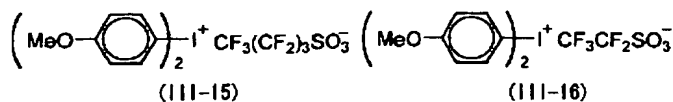
20

\*



69

70



【0114】上記一般式(I')～(III')で表される  
(B) 光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準  
として、通常0.001～20重量%の範囲で用いら  
れ、好ましくは0.01～15重量%、更に好ましくは  
0.1～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の  
添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くな  
り、また添加量が20重量%より多いとレジストの光吸  
収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス  
(特にバーク) マージンが狭くなり好ましくない。尚、  
本発明において上記一般式(I')～(III')で表され  
る光酸発生剤を使用した場合に、併用できる他の光酸発  
生剤の添加量は、上記一般式(I')～(III')で表さ  
れる光酸発生剤100重量部に対して、通常1000重  
量部以下、好ましくは700重量部以下、より好まし  
くは500重量部以下である。

【0115】〔3〕(D)有機塩基性化合物  
本発明で用いることのできる好ましい(D)有機塩基性  
化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物であ  
る。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。(D)有機  
塩基性化合物を加えることにより、経時での感度変動が  
改良される。(D)有機塩基性化合物としては、以下で  
示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0116】

【化66】

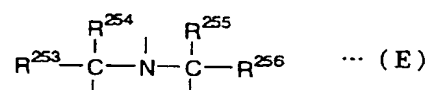


【0117】ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、各々  
独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数  
1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシ  
アルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換の  
アリール基であり、ここでR<sup>250</sup>とR<sup>252</sup>は互いに結合し

て環を形成してもよい。

【0118】

【化67】



【0119】(式中、R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>  
は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示  
す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の  
窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、  
特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素  
原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキル  
アミノ基を有する化合物である。好ましい具体例として  
は、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未  
置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノア  
ルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジ  
ン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは  
未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、  
置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換  
のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換も  
しくは未置換のピラソリン、置換もしくは未置換のピバ  
ラジン、置換もしくは未置換のアミノセルブフェリン、置  
換もしくは未置換のアミノアルキルセルブフェリン等が挙

【0120】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報【0005】に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

72

【0125】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレ

ンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0126】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のビルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれた少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0127】好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いられるが、現像欠陥数が低減されることからプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸アルキルエステル類それぞれから1種以上の溶剤を選択して混合して用いることが特に好ましい。ここで、これらの混合比は、重量比で9.5/5〜3.0/7.0が好ましい。本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記溶剤に固形分濃度として3〜25重量%溶解することが好ましく、より好ましくは5〜22重量%であり、更に好ましくは7〜20重量%である。

【0128】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、

好ましくは下記の(SI)混合溶剤を含有する。(SI)成分としては、鎖状ケトンの少なくとも一種(A1群の溶剤)、乳酸アルキル、アルコキシプロピオン酸アルキル、酢酸エステル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテルの少なくとも一種(B1群の溶剤)及び/またはγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートの少なくとも一種(C1群の溶剤)を含有する混合溶剤である。即ち、(SI)成分としては、A1群の溶剤とB1群の溶剤との組み合わせ、A1群の溶剤とC1群の溶剤との組み合わせ、A1群の溶剤とB1群の溶剤とC1群の溶剤との組み合わせが挙げられる。

【0129】本発明において、(A)成分と(B)成分の他に、A1群の溶剤とB1群の溶剤との組み合わせにより、現像欠陥を軽減することができる。また、A1群の溶剤とC1群の溶剤との組み合わせにより、レジスト組成物溶液調製時のパーティクルの発生、更に該溶液の経時でのパーティクルの発生をも抑制できる、即ち、経時安定性に優れたレジスト液を提供できる。また更に、経時による感度変動も防止できる。更に、A1群の溶剤、B1群の溶剤とC1群の溶剤との組み合わせにより、現像欠陥を軽減した、経時安定性が優れ、経時による感度変動も少ないレジスト組成物を提供することができる。

【0130】鎖状ケトンとしては、好ましくは2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のヘプタノン、オクタノンなどを挙げることができ、2-ヘプタノンが特に好ましい。乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルを好ましく挙げることができる。酢酸エステルとしては酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシルを好ましく挙げることができ、より好ましくは酢酸ブチルである。プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げることができる。

【0131】A1群の溶剤の使用量は、全溶剤に対して通常30重量%以上であり、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。30重量%未満であると塗布性が劣る場合がある。B1群の溶剤の使用量は、全溶剤に対して通常5〜70重量%であり、好ましくは10〜60重量%、より好ましくは15〜50重量%である。B1群の溶剤の使用量が上記範囲より少ないとその添加効果が低下し、70重量%を越えると重合性が劣化するなどの問題が生じる場合がある。C1群の溶剤の使用重量比中は、全溶剤に対して0.1〜25重量%が好ましく、1〜20重量%がより好ましく、

より好ましくは3～15%である。C1群の溶剤の使用量が上記範囲より少ないと添加効果が得られない場合があり、25重量%を越えると保存安定性が悪い場合がある。

【0132】本発明の混合溶剤(SI)は、上記の特定の溶剤のみからなることが特に好ましいが、本発明の効果を妨げない範囲で他の溶剤を含有してもよい。他の溶剤は、混合溶剤中、一般的に20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。他の溶剤としては、塗布溶剤として前述したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、

ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のピルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等が挙げられる。

【0133】本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として3～25重量%溶解することが好ましく、より好ましくは5～22重量%であり、更に好ましくは7～20重量%である。

【0134】本発明における混合溶剤(SI)の好ましい組み合わせとしては、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン+乳酸エチル、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+乳酸エチル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+乳酸エチル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+乳酸エチル+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+酢酸ブチル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+酢酸ブチル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+酢酸ブチル+プロピレンカーボネートである。

【0135】さらに好ましくは、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+乳酸エチル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+乳酸エチル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+プロピレングリコールモノメチルエーテル+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+乳酸エチル+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+3-エトキシプロピオン酸エチル+プロピレンカーボネート、2-ヘプタノン+酢酸ブチル+γ-ブチロラクトン、2-ヘプタノン+酢酸ブチル+エチレンカーボネート、2-ヘプタノン+酢酸ブチル+プロピレンカーボネートである。

【0136】本発明のポジ型フォトリジスト組成物は、好ましくは(SII)混合溶剤を含有してもよい。(SII)成分としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートのうち少なくとも1種(A2群の溶剤ともいう)と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル、酢酸エステル、鎖状ケトン及びアルコキシプロピオン酸アルキルのうち少なくとも1種(B2群の溶剤ともいう)及び/又はγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート(C2群の溶剤ともいう)とを含有する混合溶剤である。即ち、(SII)成分としては、A2群の溶剤とB2群の溶剤との組み合わせ、A2群の溶剤とC2群の溶剤との組み合わせ、A2群の溶剤とB2群の溶剤とC2群の溶剤との組み合わせが挙げられる。

【0137】A2群の溶剤とB2群の溶剤との組み合わせを用いると、特に現像欠陥が一層軽減できる。A2群の溶剤とC2群の溶剤との組み合わせでは、レジスト液の経時安定性が特に優れ、経時による感度変動も特に防止できる。A2群の溶剤とB2群の溶剤とC2群の溶剤との組み合わせを用いると、特に現像欠陥が一層軽減でき、レジスト液の経時安定性が優れ、経時による感度変動も特に防止できる。

【0138】プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネートを好ましく挙げることができる。

【0139】プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げることができる。乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルを好ましく挙げることができる。酢酸



エステル溶剤としては酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシルを好ましく挙げることができ、より好ましくは酢酸ブチルである。鎖状ケトンとしてはヘプタノンが挙げられ、ヘプタノンとしては、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンを挙げることができ、好ましくは2-ヘプタノンである。アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルを好ましく挙げることができる。

【0140】上記A2群の溶剤とB2群の溶剤の使用重量比率(A2:B2)は、90:10~15:85が好ましく、より好ましくは85:15~20:80であり、更に好ましくは80:20~25:75である。上記A2群の溶剤とC2群の溶剤の使用重量比率(A2:C2)は、99.9:0.1~75:25が好ましく、より好ましくは99:1~80:20であり、更に好ましくは97:3~85:15である。

【0141】この3種の溶剤を組み合わせる場合には、C2群の溶剤の使用重量比率は、全溶剤に対して0.1~25重量%が好ましく、より好ましくは1~20重量%、更に好ましくは3~17重量%である。本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記混合溶剤に固形分濃度として3~25重量%溶解することが好ましく、より好ましくは5~22重量%であり、更に好ましくは7~20重量%である。

【0142】本発明におけるプロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートを含む混合溶剤(SII)の好ましい組み合わせとしては、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
プロピレングリコールモノメチルエーテル  
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
乳酸エチル

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシエチルプロピオネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
プロピレングリコールモノメチルエーテル-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
乳酸エチル-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシエチルプロピオネート-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシプロピオン酸エチル-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
乳酸エチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシプロピオン酸エチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
プロピレングリコールモノメチルエーテル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
乳酸エチル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシプロピオン酸エチル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
酢酸ブチル

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
2-ヘプタノン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
酢酸ブチル+γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
2-ヘプタノン+γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
酢酸ブチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
2-ヘプタノン+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
酢酸ブチル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
2-ヘプタノン+プロピレンカーボネート  
である。

【0143】特に好ましい溶剤(SII)の組み合わせとしては、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
プロピレングリコールモノメチルエーテル-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
乳酸エチル-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシプロピオン酸エチル-γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
乳酸エチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシプロピオン酸エチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+  
3-エトキシプロピオン酸エチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+乳酸エチル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+3-エトキシプロピオン酸エチル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+酢酸ブチル+γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+2-ヘプタノン+γ-ブチロラクトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+酢酸ブチル+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+2-ヘプタノン+エチレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+酢酸ブチル+プロピレンカーボネート

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート+2-ヘプタノン+プロピレンカーボネート

である。

【0144】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0145】特に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、上記の樹脂と光酸発生剤に加え、溶解阻止剤として、上記一般式(CI)又は(CII)で表される化合物、又は、上記一般式(CIII)で示される多環式構造上に酸不安定性基により保護されているカルボン酸基を含む置換基を少なくともひとつ有する構造を、少なくとも二つ有する化合物を含有することが好ましい。一般式(CI)中、Xは酸素原子、硫黄原子、-N(R<sub>53</sub>)-、又は単結合を表す。一般式(CI)のR<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>及びR<sub>53</sub>において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~8個のものが挙げられる。一般式(CI)において、-C(=O)-O-R'は酸的作用により分解する基(酸分解性基ともいう)である。ここで、R'としては、t-ブチル基、メトキシt-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基(好ましくは炭素数4~20)、イソボロニル基、置換基を有していてもよい、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、1-(2-(n-ブトキシ)エトキシ)エチル基等の置換基を有していてもよい、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基(好ましくは炭素数2~10)、置換基を有していてもよいテトラヒ

ドロピラニル基、置換基を有していてもよいテトラヒドロフラニル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジイソプロピルメチルシリル基等のトリアルキルシリル基(好ましくは炭素数3~20)、3-オキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。R'の3級アルキル基は、脂環式環を形成していてもよい。R'のアルコキシメチル基、アルコキシエチル基が有しうる好ましい置換基として、ハロゲン原子、-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCH<sub>3</sub>、-S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-O-アダマンタン、-O-CO-アダマンタン等が挙げられる。テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基が有しうる好ましい置換基としては、カルボニル基、炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。

【0146】Rは有橋式炭化水素、飽和環式炭化水素またはナフタレン環を含むn1個の残基を表す。有橋式炭化水素を含むn1個の残基としては、n1個の結合手を有するアダマンタン、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロウンデカン、ピネン等が挙げられる。飽和環式炭化水素を含むn1個の残基としては、テルペン、ステロイド等が挙げられる。ナフタレン環を含むn1個の残基としては、n1個の結合手を有するナフタレン環が挙げられる。上記に挙げた有橋式炭化水素、飽和環式炭化水素またはナフタレン環は結合手以外の場所に置換基を有していてもよい。その好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~4個のアルキル基、炭素数1~4個のアルコキシ基、炭素数2~5個のアシル基、炭素数2~5個のアシロキシ基、炭素数2~5個のアルコキシカルボニル基、アルコキシ又はアルコキシアルキレンオキシで置換されていてもよい炭素数2から10のアルコキシアルキレンオキシが挙げられる。q1は、0~10の整数であるが、好ましくは0~7、より好ましくは0~5である。

【0147】一般式(CII)のR<sub>60</sub>において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基もしくはt-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~8個のものが挙げられる。一般式(CII)において-O-R<sub>61</sub>は酸的作用により分解する基(酸分解性基ともいう)である。ここで、R<sub>61</sub>としては、t-ブチル基、メトキシt-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基(好ましくは炭素数4~20)、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、1-(2-(n-ブトキシ)エトキシ)エチル基等の置換基を有していてもよい1-アルコキシエチル基(好ましくは炭素数2~10)、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等の置換基を有していてもよいアルコキシメチル基(好ましくは炭素数2~10)、1-ブトキシメチル基、1-アミロキシメチル基などの3級アルコキシカルボニル基(好まし

くは炭素数4~20)、置換基を有してもよいテトラヒドロピラニル基、置換基を有してもよいテトラヒドロフランニル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジイソプロピルメチルシリル基等のトリアルキルシリル基、3-オキソシクロヘキシル基等を挙げることができる。q1、n1、m1、p1の各々について、2以上のとき、存在する複数の残基は、同じでも異なっているてもよい。

【0148】本発明の前記一般式(CI)および一般式(CII)で表される化合物の合成は対応するカルボン酸あるいは酸クロリド等のカルボン酸誘導体と、あるいは対応するナフトール誘導体とR'-OH、R'-X(ハロゲン)、あるいは対応するオレフィンとの反応、あるいはナフトール誘導体とジアルコキシカルボニルエーテルとの反応により得られる。

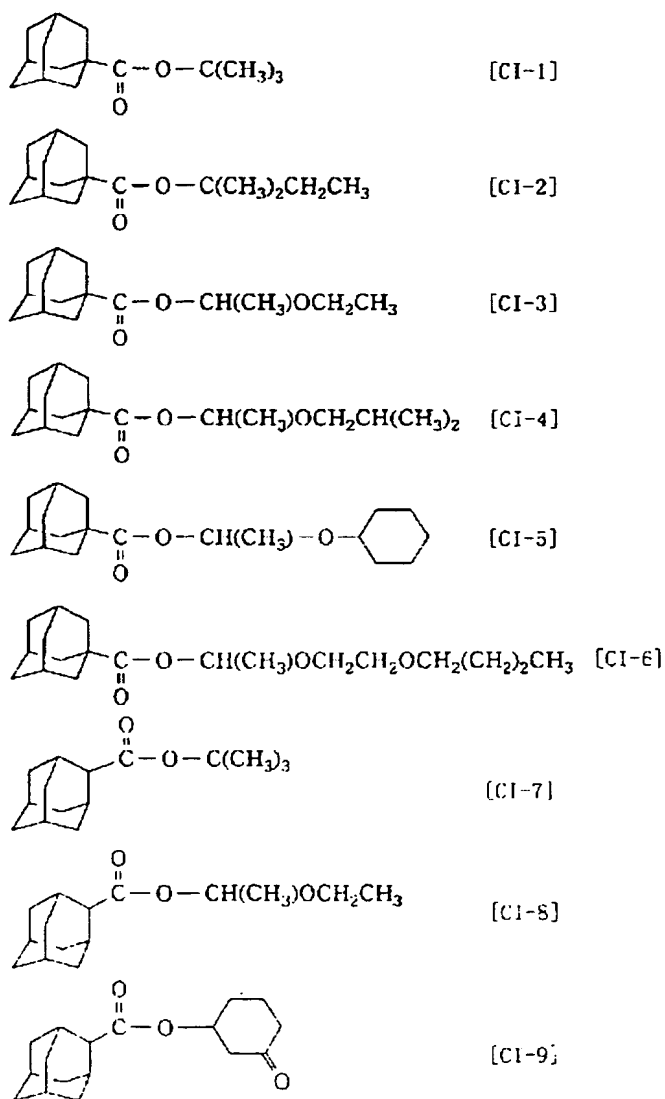
【0149】本発明のポジ型フォトレジスト組成物にお\*

\*いて、前記一般式(CI)および一般式(CII)で表される溶解阻止剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。また、本発明におけるポジ型フォトレジスト組成物においては、一般式(CI)または一般式(CII)で表される化合物の合計量は、全固形分に対して通常1~40重量%、好ましくは3~30重量%である。

【0150】以下に一般式(CI)で表される化合物の具体例としては、下記【CI-1】~【CI-108】、及び一般式(CII)で表される化合物の具体例としては、下記【CII-1】~【CII-52】で示される化合物を挙げることができるが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0151】

【化68】

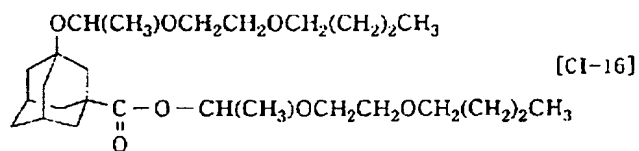
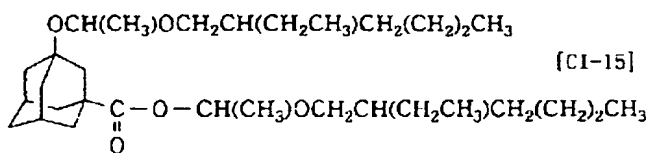
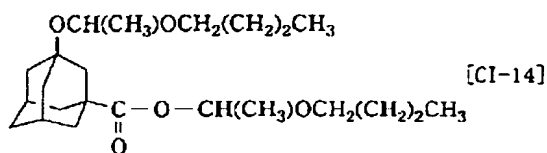
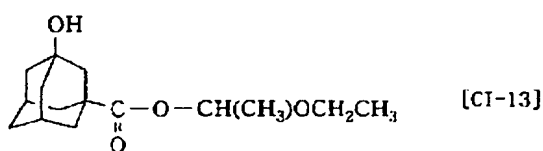
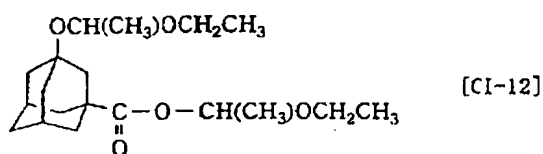
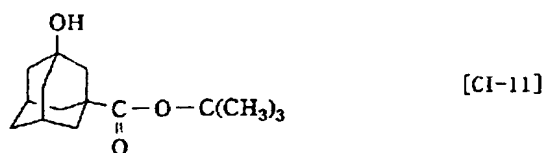
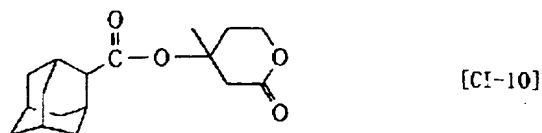


【0152】

【化69】

83

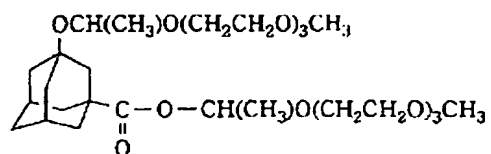
84



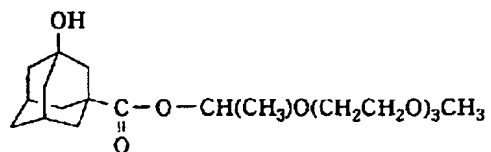
【0153】

【化70】

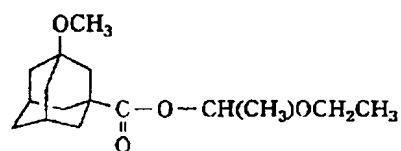
85



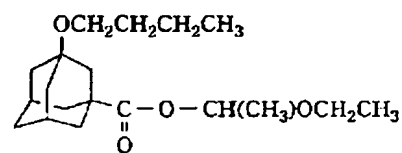
[CI-17]



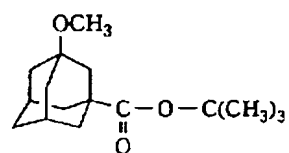
[CI-18]



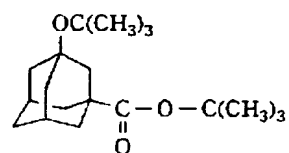
[CI-19]



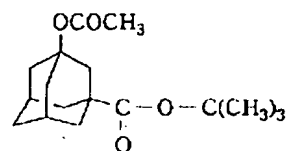
[CI-20]



[CI-21]



[CI-22]

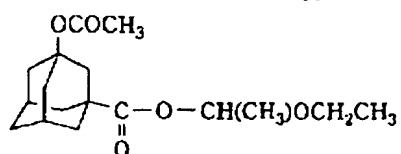


[CI-23]

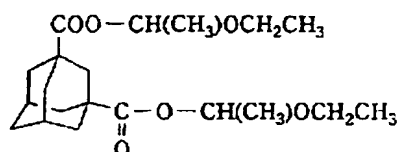
【0154】

【化71】

86

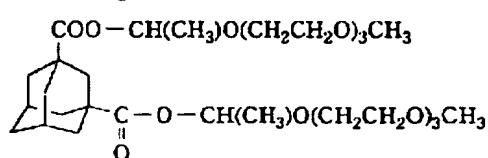


[CI-24]

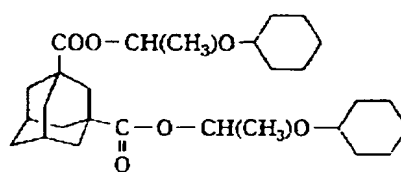


[CI-25]

10

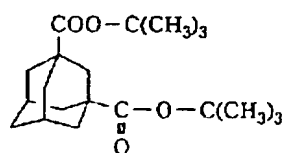


[CI-26]

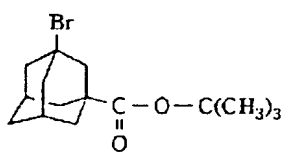


[CI-27]

20

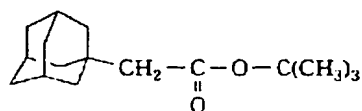


[CI-28]



[CI-29]

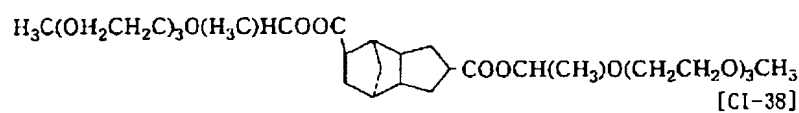
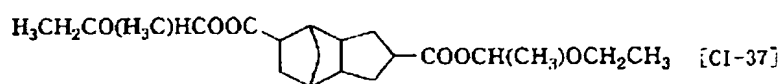
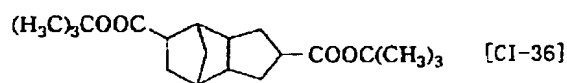
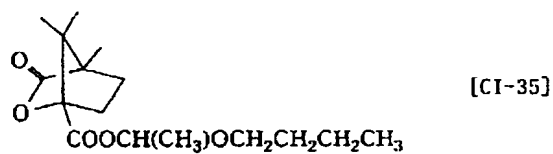
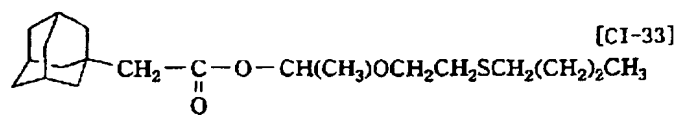
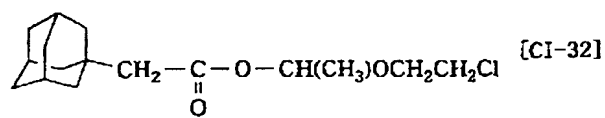
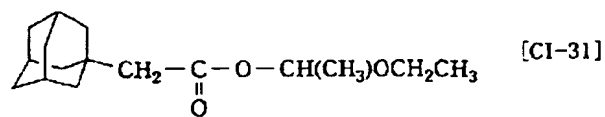
30

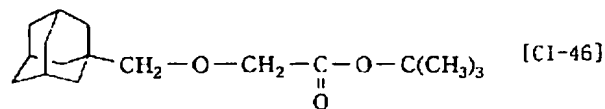
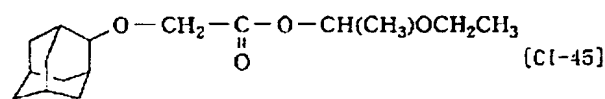
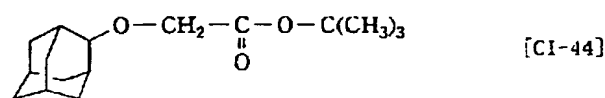
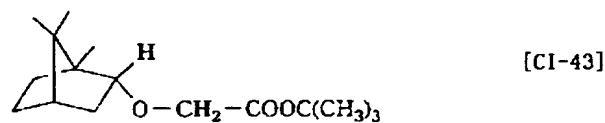
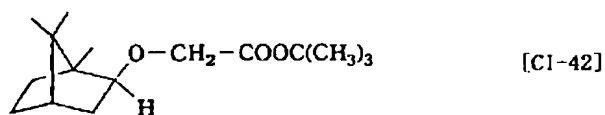
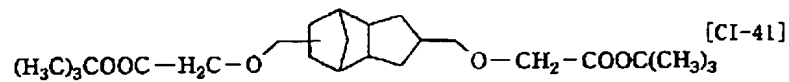
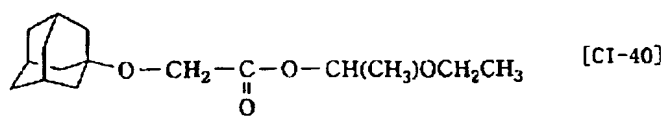
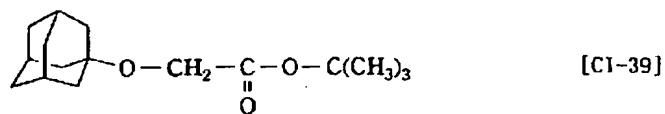


[CI-30]

【0155】

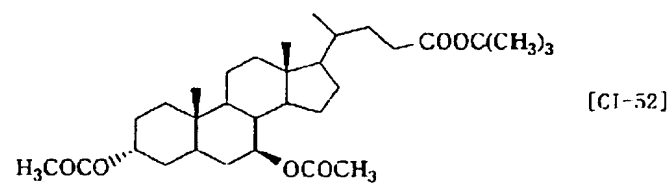
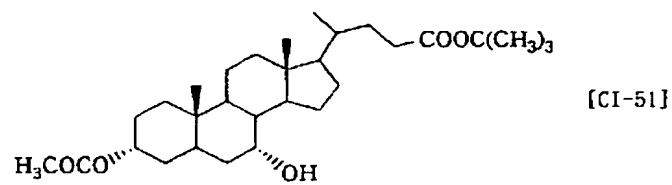
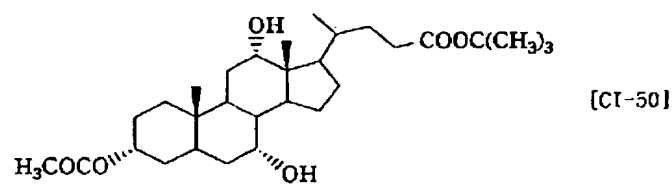
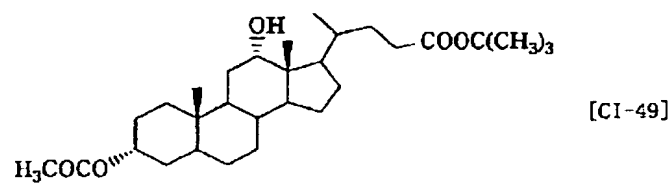
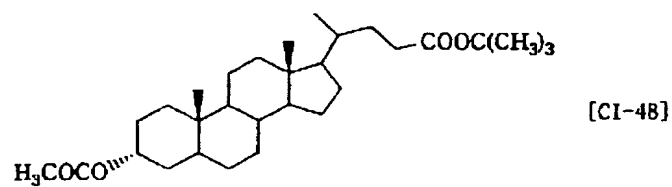
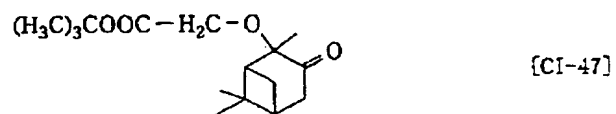
【化72】





91

92



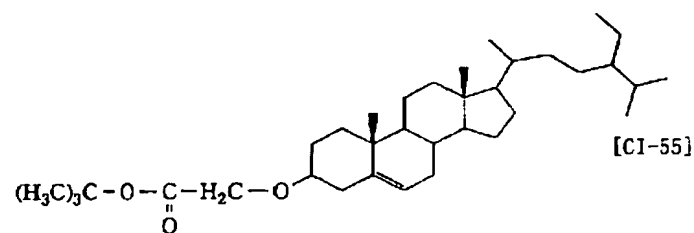
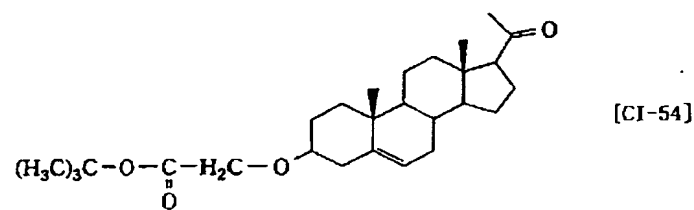
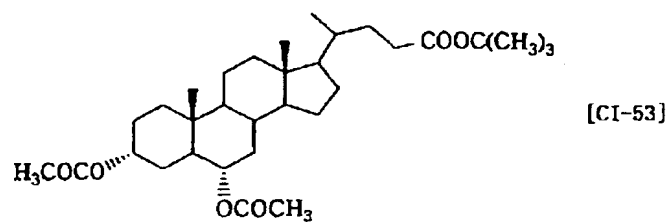
【0158】

【化75】



93

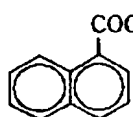
94



【0159】

【化76】

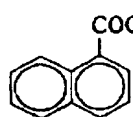
95



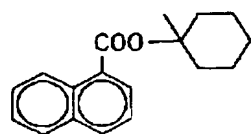
[CI-56]

【 0 1 6 0 】

【 化 7 7 】

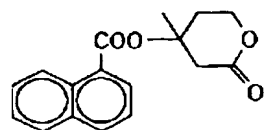


[CI-57]

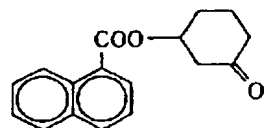


[CI-58]

10

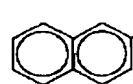


[CI-59]

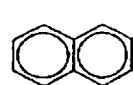


[CI-60]

20



[CI-61]

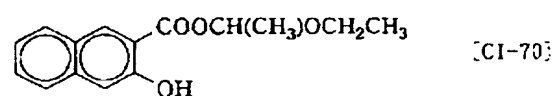
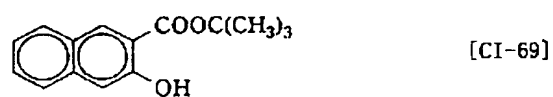
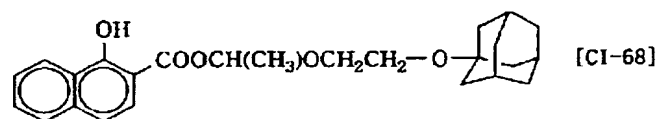
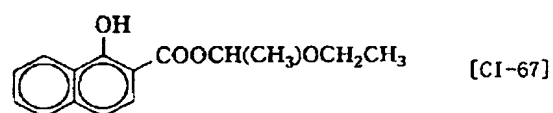
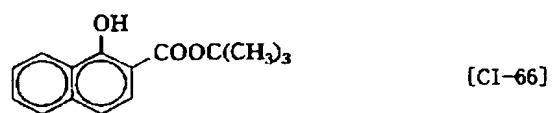
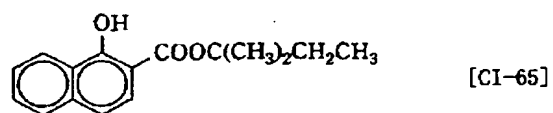
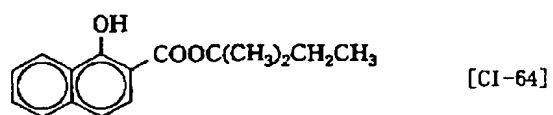
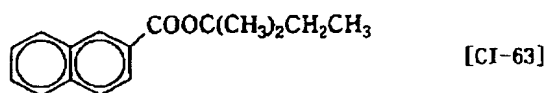


[CI-62]

96

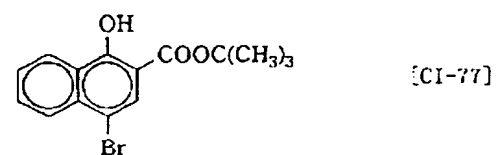
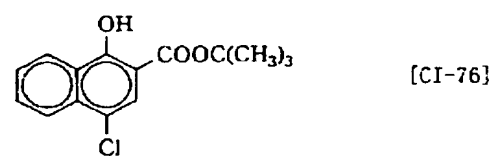
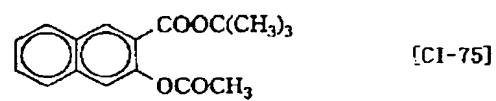
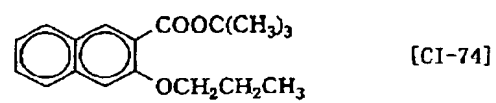
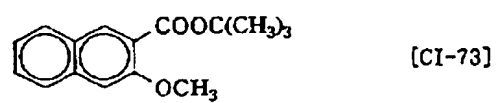
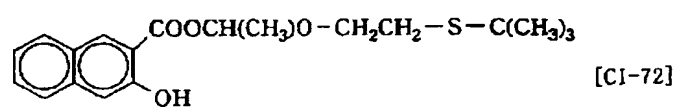
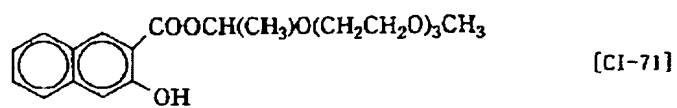
97

98



【0161】

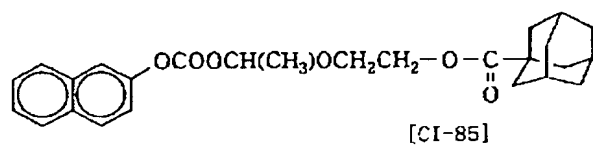
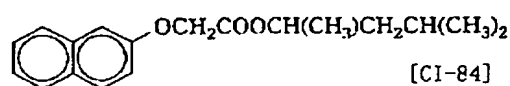
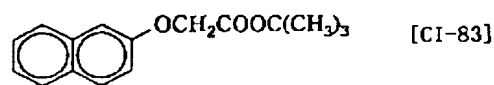
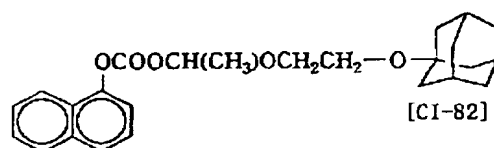
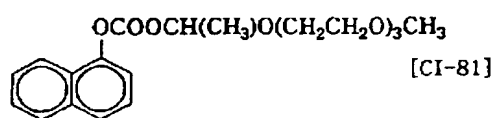
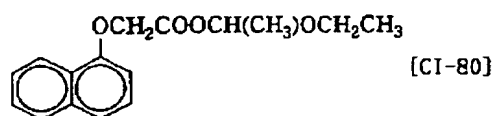
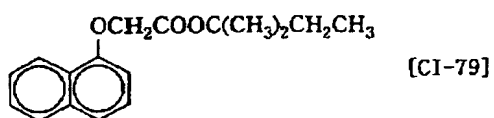
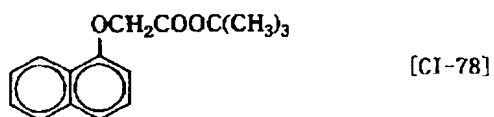
【化78】



【0162】

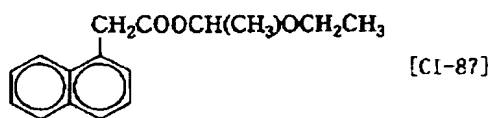
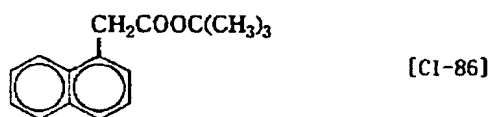
【化79】

101

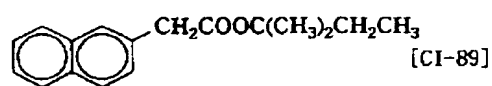
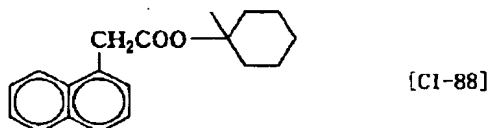


【0163】  
【化80】

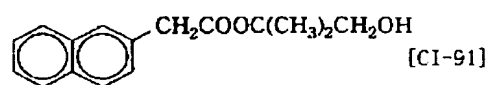
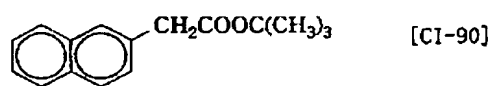
102



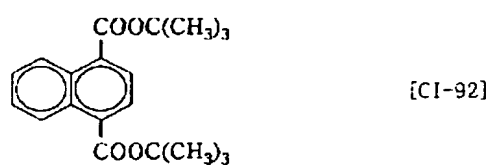
10



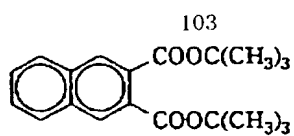
20



30



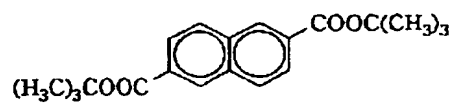
【0164】  
【化81】



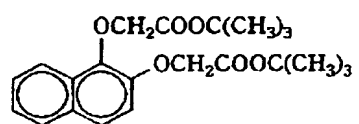
[CI-93]

【0165】

【化82】

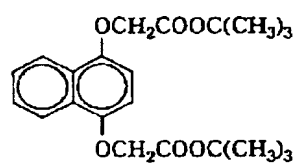


[CI-94]

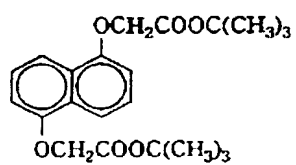


[CI-95]

10

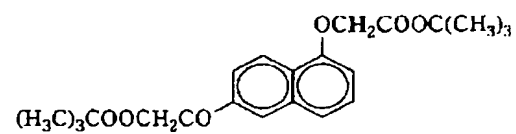


[CI-96]



[CI-97]

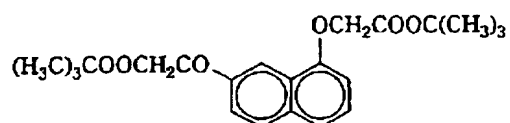
20



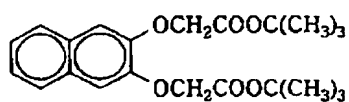
[CI-98]

105

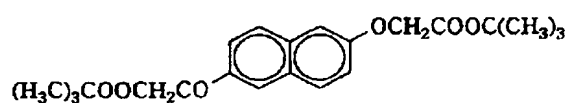
106



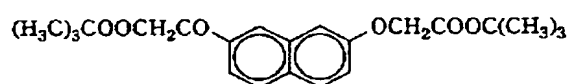
[CI-99]



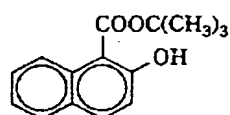
[CI-100]



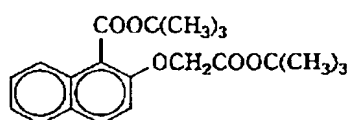
[CI-101]



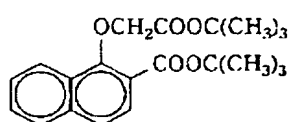
[CI-102]



[CI-103]



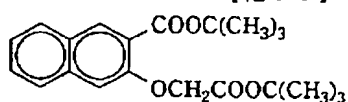
[CI-104]



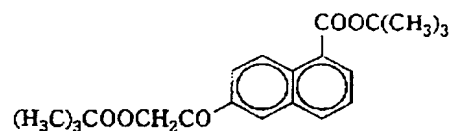
[CI-105]

【0166】

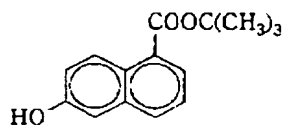
\* \* 【化83】



[CI-106]



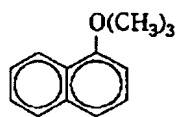
[CI-107]



[CI-108]

【0167】

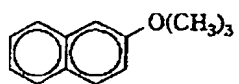
【化84】



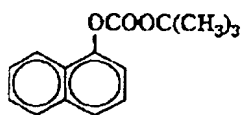
[CII-1]

【 0 1 6 8 】

【 化 8 5 】

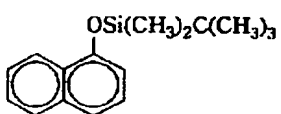


[CII-2]

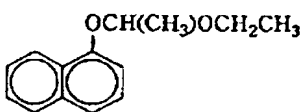


[CII-3]

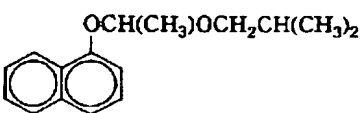
10



[CII-4]

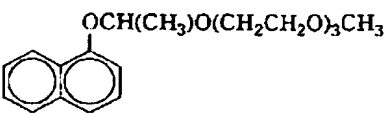


[CII-5]

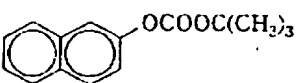


[CII-6]

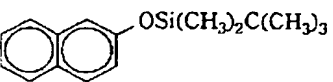
20



[CII-7]



[CII-8]



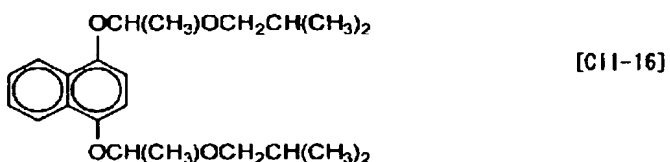
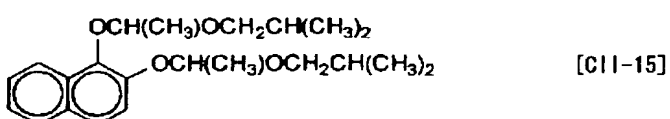
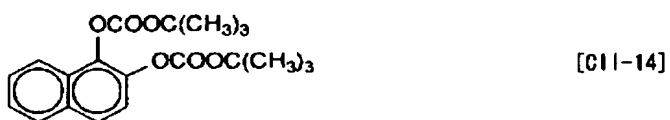
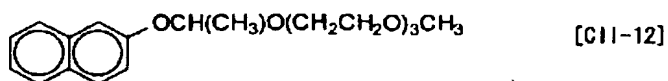
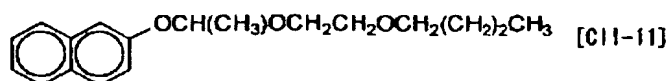
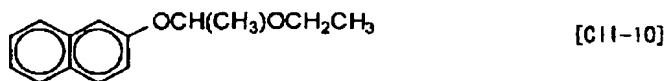
[CII-9]

30



109

110

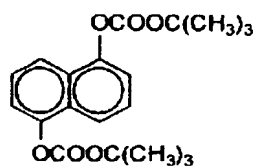


【0169】

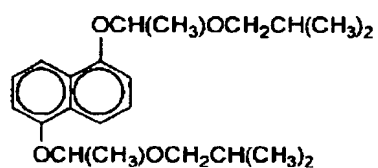
30 【化86】

111

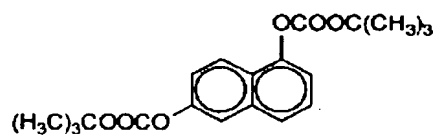
112



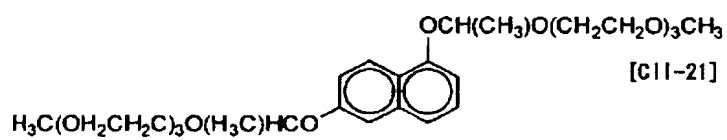
[C11-18]



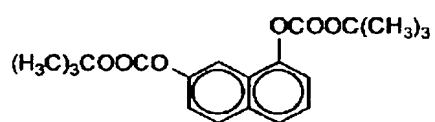
[C11-19]



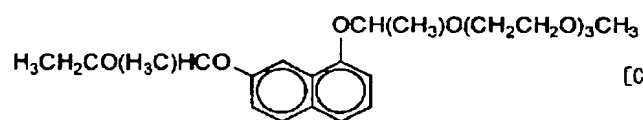
[C11-20]



[C11-21]



[C11-22]



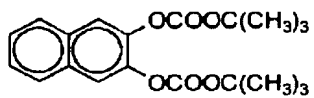
[C11-23]

【0170】

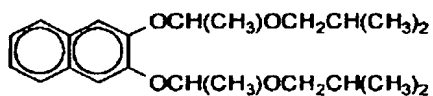
【化87】

113

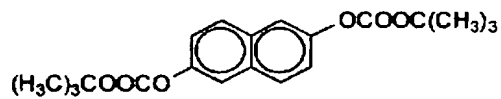
114



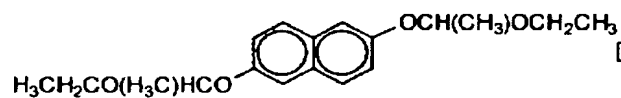
[C11-24]



[C11-25]



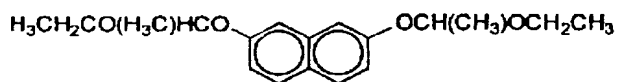
[C11-26]



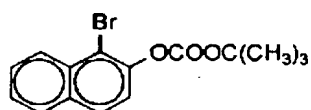
[C11-27]



[C11-28]



[C11-29]

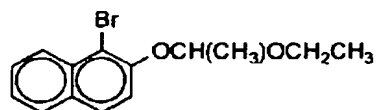


[C11-30]

【0171】

【化88】

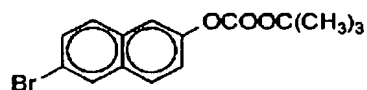
115



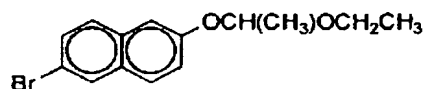
[C11-31]



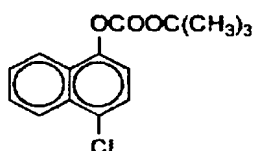
[C11-32]



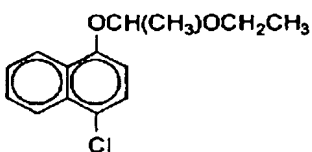
[C11-33]



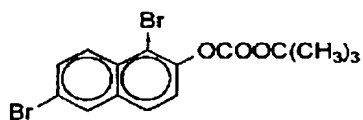
[C11-34]



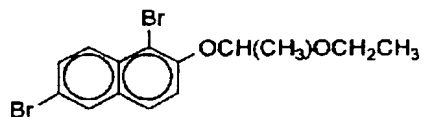
[C11-35]



[C11-36]



[C11-37]

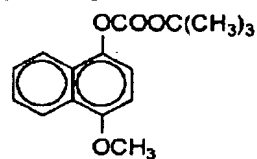


[C11-38]

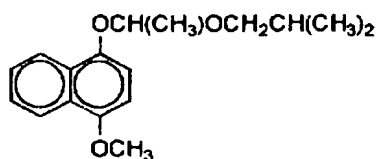
116

【0172】

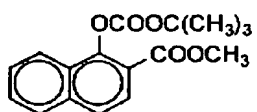
【化89】



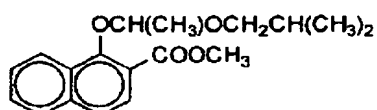
[C11-39]



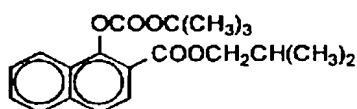
[C11-40]



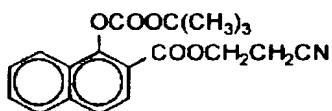
[C11-41]



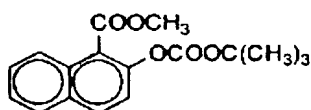
[C11-42]



[C11-43]



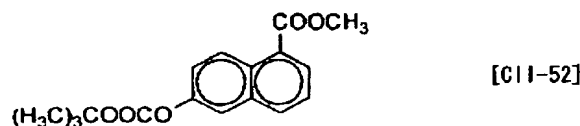
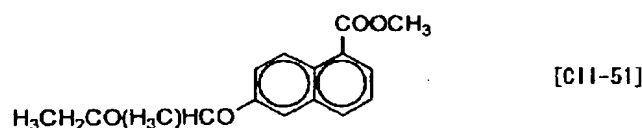
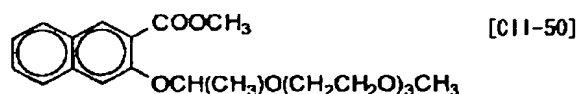
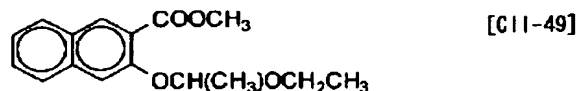
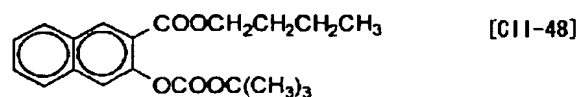
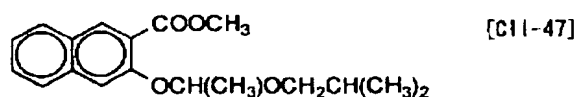
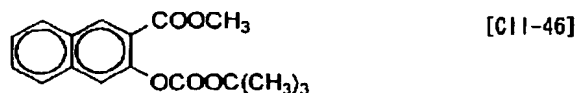
[C11-44]



[C11-45]

【0173】

【化90】



【0174】次に、本発明の更なる態様における溶解阻止剤として、上記一般式(CIII)で示される多環式構造上に酸不安定性基により保護されているカルボン酸基を含む置換基(酸不安定性基を有する置換基)を少なくともひとつ有する構造を、少なくとも二つ有する化合物(オリゴマー型溶解阻止剤)について説明する。

【0175】オリゴマー型溶解阻止剤は、好ましくは上記一般式(CIII)で示される多環式構造とその多環式構造上に、少なくとも一つの上記酸不安定性基を有する置換基及び少なくとも一つの水素原子(OH)基を有する飽和多環式炭化水素化合物Aと、線状、分岐状又は環状の二官能飽和炭化水素化合物B(ここで、官能基はカルボン酸基又はカルボン酸ハロゲン化物(例えば、塩化物)基である)とを反応させて、縮合反応生成物として得ることができる。

【0176】縮合反応生成物は飽和多環式炭化水素化合物Aに由来する2個以上で50個以下の多環式部分を有する。縮合反応の進行により、分子1個当たりの多環式部分の個数は変動する。縮合反応生成物は、多環式部分を平均で2~30個、特に2~10個有することが望ましい。

【0177】二官能飽和炭化水素化合物Bとしては、炭素数1~15であることが好ましく、アルカン類、アロキシアルカン類、シクロアルカン類及びポリシクロアルカン類、ジカルボン酸類又はジカルボン酸ハロゲン

化合物類等が好ましい。飽和多環式炭化水素化合物Aにおける酸不安定性基を有する置換基(官能基は除く)は2個以上12個以下の炭素原子を有することが望ましい。しかし、9個以上の炭素原子を有する場合、飽和多環式炭化水素化合物Aは2個以上の水素原子を有することが望ましい。

【0178】上記飽和多環式炭化水素化合物Aは、酸不安定性基により保護されているカルボン酸基を有している。酸不安定性基によるカルボン酸基保護は、アルカリ水溶液に対する化合物の溶解度を低下させる。従って、このような酸不安定性基を有する溶解阻止剤は、放射線に暴露される前のレジスト組成物に所望のアルカリ水溶液不溶性を付与するものである。

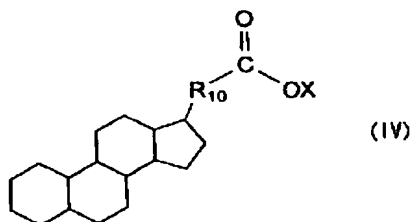
【0179】照射時、また、一般的に、ポストバーク時に、酸不安定性基が脱離し、レジスト材料をアルカリ水溶液に溶解性にするのに十分な量のカルボン酸基が生じる。好適な酸不安定性基は例えば、t-ブチル、t-アミル、1-メチルシクロヘキシル、3-オキシシクロヘキシル及びビス(2-トリメチルシリル)エチル及び光酸の存在下で容易に脱離するその他の置換基等である。これら広範囲の酸不安定性基は当業者に周知である。また、上記式(II)におけるWとして定義した基も酸不安定性基の例として挙げるができる。酸の存在下で、これらの基は遊離カルボン酸及びアシドリアシス又は酸触媒加水分解生成物を生成する。

【0180】飽和多環式炭化水素化合物Aは、ヒドロキシ基を1～3個有することが好ましく、またヒドロキシ基は6員環上に存在することが好ましい。コール酸エステルは、多環式部分に3個のヒドロキシ基（各6員環上に1個のヒドロキシ基が存在する）を有する多環式化合物の一例である。デオキシコール酸エステルは、多環式部分に2個のヒドロキシ基（2個の6員環の各環上に1個のヒドロキシ基が存在する）を有する多環式化合物の一例である。

【0181】本発明のポジ型レジスト組成物では、上記オリゴマー型溶解阻止剤と共に下記一般式（IV）で示される構造を有するコール酸エステル系化合物を溶解阻止剤として併用してもよい。

【0182】

【化91】



【0183】（上記一般式（IV）中、Xは酸不安定性基であり、R<sub>10</sub>存在するか又は存在せず、存在する場合、R<sub>10</sub>は、6個以下の炭素原子を有する低級アルキレン基、例えば、ブチレン又はイソブチレンである。多環式部分は、1個以上のヒドロキシ置換基を有する。）

【0184】上記一般式（IV）で表される化合物の多環式部分は、1個以上のヒドロキシ基を有するが、ヒドロキシ基は、一般的に6員環上に存在する。コール酸エステルは、多環式部分に3個のヒドロキシ基（各6員環上に1個のヒドロキシ基が存在する）を有する多環式化合物の一例である。デオキシコール酸エステルは、多環式部分に2個のヒドロキシ基（2個の6員環の各環上に1個のヒドロキシ基が存在する）を有する多環式化合物の一例である。

【0185】オリゴマー型溶解阻止剤と上記コール酸エステル系化合物（以下「モノマー化合物」という）との組合わせて使用する場合、オリゴマー溶解阻止剤90～10重量%とモノマー化合物10～90重量%とからなることが望ましい。

【0186】オリゴマー型溶解阻止剤、また、上記モノマー化合物を併用する場合は、これらの合計量として、組成物中の全固形分に対して、好ましくは1～40重量%、より好ましくは3～30重量%の範囲で配合される。

【0187】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この薄膜の膜厚は0.2～1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜

を使用することができる。

【0188】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0189】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0190】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0191】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるもので

はない。

【0192】合成例(1)樹脂(1-1)の合成  
ノルボルネン、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、無水マレイン酸をモル比で35/30/35で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、5倍量のtert-ブチルメチルエーテル/ヘキサン=1/1混合溶媒に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度テトラヒドロフランに溶解させ5倍量のtert-ブチルメチルエーテル/ヘキサン=1/1混合溶媒に投入し白色粉体を析出\*

表1

樹脂	ノルボルネン類	脂環(メタ)アクリレート	酸無水物	第4成分	Mw
1-2	32	22	46		9500
1-3	39	18	43		8900
1-4	29	27	44		9700
1-5	34	21	45		9400
1-6	40	16	44		9200
1-7	31	24	45		10200
1-8	39	19	43		9100
1-9	29	24	39	8	9300
1-10	34	19	38	9	9000
1-11	36	25	40		9900
1-12	35	17	39		9200
1-13	29	24	38	9	9600
1-14	31	18	39	12	9500

【0194】実施例1-1~1-18及び比較例1  
(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)  
上記合成例で合成した樹脂(下記表2に示す)をそれぞれ2g、表2に示す、光酸発生剤、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表2に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1~18のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例1として、各々表2に示した樹脂(R)(特開平11-305444号公報の合成例10で得られた樹脂A3、組成比:ノルボルネン/無水マレイン酸/メタクリレート=25/32/43)、光酸発生剤(PAG-R:4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート)及び溶剤を用いる以外は、上記実施例1と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0195】溶剤としては、S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート  
S3:乳酸エチル  
S4:酢酸ブチル

\*させ、濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂(1-1)を得た。得られた樹脂(1-1)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で10900(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1-1)の組成は本発明のノルボルネン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/無水マレイン酸をモル比で29/29/42であった。以下同様の方法で樹脂(1-2)~(1-14)を合成した。これらの樹脂を構成する繰り返し構造単位は、前述の樹脂の具体例(1)~(14)(例えば、樹脂(1-1)と(1-2)は構成する繰り返し構造単位は同じ)として示した。

【0193】

【表1】

S5:2-ヘプタノン  
S6:プロピレングリコールモノメチルエーテル  
S7:エトキシプロピオン酸エチル  
S8:γ-ブチロラクトン  
S9:エチレンカーボネート  
S10:プロピレンカーボネート  
【0196】界面活性剤としては、  
W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)  
W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)  
W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)  
W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル  
W-5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)  
【0197】有機塩基性化合物として、  
1:DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ヘプテン)  
2:4-DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)  
3:TPP(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

4:2、6-ジイソプロピルアニリン  
【0198】

\*【表2】

\*

表 2

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤 (添加量、mg)	溶 剤 *1	(E) 界面 活性剤	(D) 有機塩基 化合物
1-1	樹脂(1-1)	PAG4-36 (40)	S1	W-5	1
1-2	樹脂(1-2)	PAG4-36 (40)	S1	W-5	2
1-3	樹脂(1-3)	PAG4-36 (40)	S1	W-3	3
1-4	樹脂(1-4)	PAG4-39 (45)	S1	W-2	2
1-5	樹脂(1-5)	PAG4-41 (48)	S1	W-1	1
1-6	樹脂(1-6)	PAG4-45 (42)	S2	W-2	2
1-7	樹脂(1-7)	PAG4-48 (43)	S5/S1=50/50	W-3	1
1-8	樹脂(1-8)	PAG4-50 (47)	S1	W-3	2
1-9	樹脂(1-9)	PAG4-52 (44)	S1	W-5	3
1-10	樹脂(1-10)	PAG4-52 (44)	S1	W-5	3
1-11	樹脂(1-11)	PAG4-50 (48)	S1/S3=80/20	W-4	3
1-12	樹脂(1-12)	PAG4-50 (48)	S1	W-3	2
1-13	樹脂(1-13)	PAG4-52 (50)	S1/S6=90/10	W-2	1
1-14	樹脂(1-14)	PAG4-52 (50)	S1	W-4	2
1-15	樹脂(1-2)	PAG4-52/PAG4-5= (40)/(5)	S1/S9=90/10	W-2	3
1-16	樹脂(1-3)	PAG4-7/PAG3-25= (42)/(8)	S1/S4=80/20	W-3	1
1-17	樹脂(1-2)	PAG4-38/PAG6-19= (40)/(10)	S1/S8=92/8	W-5	2
1-18	樹脂(1-1)	PAG4-36/PAG7-5= (38)/(10)	S1	なし	3
比較例					
1	樹脂(R)	PAG-R(40)	S1	なし	4

\*1:混合溶剤の場合の比率は、(重量比)である。

【0199】(評価試験) シリコンウエハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、140℃、90秒バークして0.30μmの膜厚で塗設した。

【0200】(デフォーカスラチチュード(DOF)) : 上記で得られたウエハーをA r Fエキシマレーザーステッパ( I S I 社製A r F露光機9300)に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で155℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。DOFは、0.15μmのラインアンドスペースマスクパターンを使用して、得られるパターンの線幅がマスクパターンの線幅の±10%の範囲で許容するフォーカス幅(50

(μm)で表した。この値が大きいほど良好である。これらの評価結果を表3に示す。

【0201】

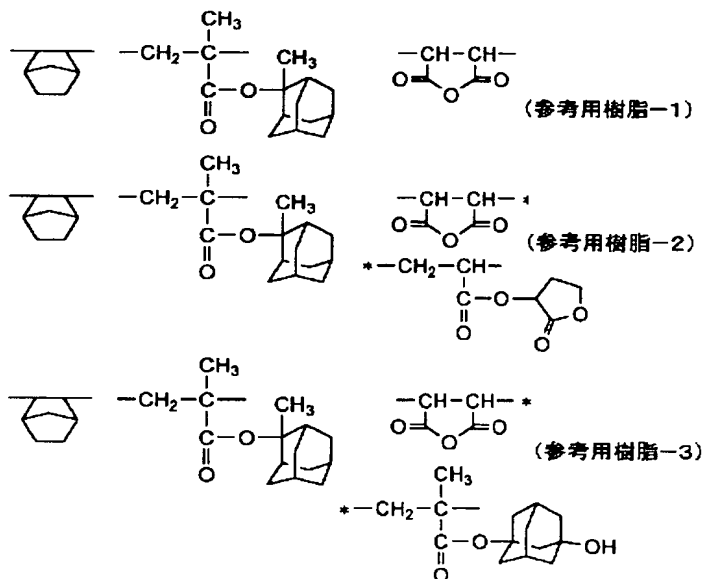
【表3】



表 3

実施例	DOF( $\mu\text{m}$ )
1-1	0.4
1-2	0.6
1-3	0.7
1-4	0.4
1-5	0.6
1-6	0.7
1-7	0.6
1-8	0.7
1-9	0.6
1-10	0.7
1-11	0.45
1-12	0.6
1-13	0.45
1-14	0.6
1-15	0.6
1-16	0.7
1-17	0.6
1-18	0.3
比較例 1	0.1

【0202】上記表3に示すように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、DOFにおいて優れた性能を示\*



【0205】

\*した。

【0203】合成例(2)樹脂(2-1)の合成

ノルボルネン、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、無水マレイン酸をモル比で30/40/30で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分50%の溶液を調製した。これを窒素気流下80℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-60を2mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度テトラヒドロフランに溶解させ5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出しし、再度、この再沈、濾過操作を繰り返した。得られた白色粉体を乾燥、目的物である樹脂(2-1)を得た。得られた樹脂(2-1)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で7800(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(2-1)の組成は本発明のノルボルネン/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/無水マレイン酸をモル比で23/38/39であった。以下同様の方法で樹脂(2-2)(2-3)、参考用樹脂(1)~(3)を合成した。これらの樹脂(2-1)~(2-3)を構成する繰り返し構造単位は、前述の樹脂の具体例(1)~(3)として示した。また、比較用樹脂(2-1)~(2-3)は以下に構成する繰り返し構造単位を示す。

【0204】

【化92】

【表4】

表4

樹脂	ノルボルネン類	塩基(メタ)アクリレート	酸塩基物	第4成分	Mw
2-2	27	29	35	9	7600
2-3	26	24	32	18	8100
参考1	22	39	39		7900
参考2	28	30	35	9	7500
参考3	25	25	32	18	8200

【0206】実施例2-1～2-10及び比較例2-1～2-3

(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)

上記合成例で合成した樹脂(下記表5に示す)をそれぞれ2g、表5に示す、光酸発生剤、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表5に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例2-1～2-10及び比較例2-1～2-3のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0207】溶剤としては、

S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

S3:乳酸エチル

S4:酢酸ブチル

S5:2-ヘプタノン

S6:プロピレングリコールモノメチルエーテル

S7:エトキシプロピオン酸エチル

S8:γ-ブチロラクトン

S9:エチレンカーボネート

\*S10:プロピレンカーボネート

【0208】界面活性剤としては、

10 W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0209】有機塩基性化合物として、

20 1:DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)

2:4-DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)

3:TPI(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

4:2,6-ジイソプロピルアニリン

PAG-R:4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0210】

【表5】

表5

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤 (添加量,mg)	溶 剤 *1	(E) 界面 活性剤	(D) 有機塩基 化合物
2-1	樹脂(1)	PAG4-36 (38)	S1	W-5	1
2-2	樹脂(2)	PAG4-48 (44)	S1	W-5	2
2-3	樹脂(3)	PAG4-39 (39)	S1	W-3	3
2-4	樹脂(1)	PAG4-7/PAG4-41=(20)/(25)	S1/S7/S10=75/22/3	W-2	2
2-5	樹脂(2)	PAG4-50/PAG7-3=(40)/(10)	S1/S4=70/30	W-1	1
2-6	樹脂(3)	PAG4-52/PAG4-51=(35)/(5)	S1/S9=90/10	W-2	2
2-7	樹脂(1)	PAG4-48/PAG4-47=(30)/(7)	S5/S1=60/50	W-3	1
2-8	樹脂(2)	PAG4-36/PAG4-37=(36)/(4)	S1/S4/S8=80/14/6	W-3	2
2-9	樹脂(3)	PAG4-5 (40)	S1	W-4	3
2-10	樹脂(1)	PAG4-52 (42)	S1	なし	3
参考例					
1	参考用樹脂(1)	PAG4-36 (38)	S1	W-5	1
2	参考用樹脂(2)	PAG-R(39)	S1	なし	3
3	参考用樹脂(3)	PAG-R(40)	S1	なし	4

\*1:混合溶剤の場合の比率は、(重量比)である。

【0211】（評価試験）シリコンウェハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、140℃、90秒ベークして0.30μmの膜厚で塗設した。

【0212】上記で得られたウェハーをArFエキシマレーザーステッパ（ISI社製ArF露光機9300）に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で155℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液（2.38%）で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウェハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。

〔ラインエッジラフネス〕マスクにおける0.14μmのラインパターンを再現する最小露光量により得られた0.14μmのラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を（株）日立製作所製S-8840により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。これらの評価結果を表6に示す。

【0213】

【表6】

表 6

実施例	エッジラフネス
2-1	8
2-2	8
2-3	8
2-4	7
2-5	7
2-6	8
2-7	8
2-8	7
2-9	9
2-10	10
参考例1	14
参考例2	20
参考例3	19

【0214】上記表6に示すように、本発明のポジ型フォトリソ組成物は、ラインエッジラフネスにおいて優れた性能を示した。

【0215】合成例（3）樹脂（3-1）の合成  
ノルボルネン、tert-ブチルアクリレート、及び無水マレイン酸をモル比で40/20/40で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬工業株式会社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで2倍に希釈した後、大量のtert-ブチルメチルエーテルに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂（3-1）を得た。得られた樹脂（3-1）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で15300（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（3-1）の組成は本発明のノルボルネン/アクリル酸t-ブチルエステル/無水マレイン酸をモル比で38/17/45であった。合成例（3）と同様の方法で以下、樹脂（3-2）～（3-14）を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量（Mw）を表7に示す。

【0216】

【表7】

表7

樹脂	ノルボルネン類	脂環(メタ)アクリレート	酸無水物	第4成分	Mw
3-2	35	26	39		9700
3-3	36	22	42		8900
3-4	36	24	40		7900
3-5	36	19	45		8800
3-6	34	20	41	5	9600
3-7	34	21	41	4	10700
3-8	30	24	36	10	10100
3-9	34	19	38	9	10300
3-10	30	23	37	10	10000
3-11	36	24	40		8900
3-12	35	26	39		8200
3-13	30	26	40	4	7800
3-14	32	25	40	3	7800

【0217】実施例3-1～3-18及び比較例3

(ポジ型フォトリソレジスト組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した樹脂(下記表8に示す)をそれぞれ2g、表8に示す、光酸発生剤、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表8に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例3-1～3-18のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例3として、各々表8に示した樹脂、光酸発生剤(PAG-R:4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート)及び溶剤を用いる以外は、上記実施例3-1と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0218】溶剤としては、

- S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート  
 S3:乳酸エチル  
 S4:酢酸ブチル  
 S5:2-ヘプタノン  
 S6:プロピレングリコールモノメチルエーテル  
 S7:エトキシプロピオン酸エチル

S8:γ-ブチロラクトン

S9:エチレンカーボネート

S10:プロピレンカーボネート

【0219】界面活性剤としては、

- W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)  
 W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)  
 W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)  
 W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル  
 W-5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0220】有機塩基性化合物として、

- 1:DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)  
 2:4-DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)  
 3:TPI(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)  
 4:2,6-ジイソプロピルアニリン

【0221】

【表8】

表 8

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤 (添加量, mg)	溶 剤 * 1	(E) 界面 活性剤	(D) 有機塩 基化合物
3-1	樹脂(3-1)	PAG6-14 (55)	S1	W-5	1
3-2	樹脂(3-2)	PAG6-24 (60)	S1	W-4	2
3-3	樹脂(3-3)	PAG6-27 (58)	S1	W-3	3
3-4	樹脂(3-4)	PAG7-6 (70)	S1	W-2	2
3-5	樹脂(3-5)	PAG6-19/PAG7-3= (50/20)	S1	W-1	1
3-6	樹脂(3-6)	PAG4-7/PAG6-17= (30/20)	S2	W-2	2
3-7	樹脂(3-7)	PAG4-38/PAG6-23=(32/18)	S5/S1=50/50	W-3	1
3-8	樹脂(3-8)	PAG4-45/PAG6-27=(20/20)	S1	W-3	2
3-9	樹脂(3-9)	PAG4-48/PAG7-4= (40/15)	S1	W-5	3
3-10	樹脂(3-10)	PAG4-50/PAG7-3= (32/15)	S1/S7=80/20	W-5	3
3-11	樹脂(3-11)	PAG4-34/PAG6-20=(35/20)	S1	W-5	3
3-12	樹脂(3-12)	PAG4-52/PAG7-5= (40/20)	S1	W-4	2
3-13	樹脂(3-13)	PAG4-36/PAG6-30=(34/10)	S1	W-2	1
3-14	樹脂(3-14)	PAG4-51/PAG7-8= (41/20)	S1	W-1	2
3-15	樹脂(3-1)	PAG4-41/PAG7-3= (40/30)	S1/S9=90/10	W-2	3
3-16	樹脂(3-2)	PAG4-38/PAG7-5= (40/25)	S1/S4=80/20	W-3	1
3-17	樹脂(3-3)	PAG4-37/PAG6-23=(38/18)	S1/S8=92/8	W-5	2
3-18	樹脂(3-1)	PAG4-48/PAG6-14=(25/20)	S1	なし	3
比較例					
3	樹脂(3-1)	PAG-R(40)	S1	なし	4

\* 1: 混合溶剤の場合の比率は、(重量比)である。

【0222】(評価試験) シリコンウエハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、130℃、90秒バークして0.30μmの膜厚で塗設した。

【0223】[ラインエッジラフネス]: 上記で得られたウエハーをArFエキシマレーザーステッパー (ISI社製ArF露光機9300) に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で140℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液 (2.38%) で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。マスクにおける0.14μmのラインパターンを再現する最小露光量により得られた0.14μmのラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を、(株)日立製作所製S-8840により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0224】「解像力」: シリコンウエハー上にシラレ一製AR19を塗布、215℃で90秒バークして85-50

0Aの膜厚で反射防止膜を塗設した。その上に上記で調整した各レジスト液を塗布、130℃で90秒バークして0.20μmの膜厚でレジスト層を塗設した。このウエハについて、解像力マスクを装填したArFエキシマレーザーステッパー (ISI社製ArF露光機9300) により露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で140℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液 (2.38重量%) で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。そして、直径0.18μmのコンタクトホールを再現する最小露光量で解像できるコンタクトホールの直径を解像力とした。これらの評価結果を表9に示す。

【0225】

【表9】

表 9

実施例	ラインエッジラフネス (nm)	解像力 ( $\mu\text{m}$ )
3-1	12	0.15
3-2	13	0.15
3-3	12	0.15
3-4	12	0.15
3-5	12	0.15
3-6	12	0.14
3-7	9	0.14
3-8	11	0.14
3-9	11	0.14
3-10	9	0.14
3-11	12	0.145
3-12	12	0.145
3-13	12	0.145
3-14	12	0.145
3-15	10	0.14
3-16	9	0.14
3-17	10	0.14
3-18	14	0.145
比較例 3	19	0.17

＊【0226】上記表9に示すように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、ラインエッジラフネス及び解像力において優れた性能を示した。

【0227】合成例(4)樹脂(4-1)の合成

10 ノルボルネン、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、無水マレイン酸をモル比で35/30/35で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1.5mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで2倍に希釈した後、大量のtert-ブチルメチルエーテルに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂(4-1)を得た。得られた樹脂(4-1)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で9700(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(4-1)の組成は本発明のノルボルネン/アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステル/無水マレイン酸をモル比で32/28/40であった。合成例(4)と同様の方法で以下、樹脂(4-2)～(4-14)を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量(Mw)を表10に示す。

【0228】

【表10】

＊

表 10

樹脂	ノルボルネン	アクリレート	無水物	第4成分	Mw
4-2	35	26	39		9700
4-3	36	22	42		8900
4-4	38	24	40		7900
4-5	36	19	45		8800
4-6	34	20	41	5	9600
4-7	34	21	41	4	10700
4-8	30	24	36	10	10100
4-9	34	19	38	9	10300
4-10	30	23	37	10	10000
4-11	36	24	40		8900
4-12	35	26	39		8200
4-13	30	26	40	4	7800
4-14	32	25	40	3	7800

【0229】実施例4-1～4-18及び比較例4

(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)上記合成例で合成した樹脂(下記表11に示す)をそれぞれ2g、表11に示す、光酸発生剤(表11に記載の量)、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表11に示す溶剤に溶解した後、0.1 $\mu\text{m}$ のマイクロフィルターで濾過し、実施例4-1～4-18のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例4として、各々表11に示した樹脂、光酸発生剤(PAG-R:4-メチルフェニルジフホスホニウムトリフルオロメタンスルホネート)及び溶剤を用いる以外は、上記実施例4-1と同様

にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0230】溶剤としては、

S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

S4:酢酸ブチル

S5:2-ヘフタノン

S8:γ-ブチロラクトン

S9:エチレンカーボネート

【0231】界面活性剤としては、

I:スラフアクタド176(大日本インキ(株)製)

(フッ素系)

2: メガファックR08 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業 (株) 製)

4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

5: トロイゾルS-366 (トロイケミカル (株) 製)

【0232】有機塩基性化合物として、

\*

\* 1: DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] - 7-ウンデセン)

2: 4-DMAP (4-ジメチルアミノピリジン)

3: TPI (2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール)

4: 2, 6-ジイソプロピルアニリン

を表す。

【0233】

【表11】

表 11

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤 (添加量、mg)	溶 剤 * 1	(E) 界面 活性剤	(D) 有機塩基 化合物
4-1	樹脂(4-1)	I-1(38)	S1	5	1
4-2	樹脂(4-2)	I-2(37)	S1	4	2
4-3	樹脂(4-3)	I-4(38)	S1	3	3
4-4	樹脂(4-4)	I-5(40)	S1	2	2
4-5	樹脂(4-5)	I-7(40)	S1	1	1
4-6	樹脂(4-6)	I-10(38)	S2	2	2
4-7	樹脂(4-7)	I-14/PAG3-25(35/5)	S5/S1=50/50	3	1
4-8	樹脂(4-8)	I-22(40)	S1	3	2
4-9	樹脂(4-9)	I-28(39)	S1	5	3
4-10	樹脂(4-10)	II-2(36)	S1	5	3
4-11	樹脂(4-11)	II-3(30)	S1	4	3
4-12	樹脂(4-12)	III-2(40)	S1	3	2
4-13	樹脂(4-13)	I-2/III-3(30/5)	S1	2	1
4-14	樹脂(4-14)	I-2/PAG4-38(30/4)	S1	1	2
4-15	樹脂(4-1)	I-4/PAG7-5(32/100)	S1/S9=90/10	2	3
4-16	樹脂(4-1)	I-10/PAG7-3(35/120)	S1/S4=80/20	3	1
4-17	樹脂(4-7)	II-2/I-2(20/15)	S1/S8=92/8	5	2
4-18	樹脂(4-1)	II-3/PAG8-19(20/10)	S1	なし	3
比較例					
4	樹脂(4-1)	PAG-R(40)	S1	なし	4

\* 1: 混合溶剤の場合の比率は、(重量比)である。

【0234】(評価試験) シリコンウェハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、140℃、90秒バークして0.20μmの膜厚で塗設した。

【0235】こうして得られたウェハーをArFエキシマレーザーステッパー (LSI社製ArF露光機9300) に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で155℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド現像液 (2.38%) で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウェハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。これらの評価結果を表12に示す。

【0236】露光マージン: 0.11μmの孤立パターンのマスク線幅を再現する露光量を±5%変動させたときの得られるパターンの線幅の変動率(%)を露光マージンの指標とした。この値が小さいほど好ましい。

【0237】

【表12】

表12

実施例	露光マージン
4-1	5%
4-2	6%
4-3	5%
4-4	7%
4-5	5%
4-6	5%
4-7	5%
4-8	5%
4-9	7%
4-10	5%
4-11	5%
4-12	5%
4-13	5%
4-14	5%
4-15	5%
4-16	5%
4-17	5%
4-18	7%
比較例 4	15%

\*【0238】上記表12に示すように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、露光マージンにおいて優れた性能を示した。

【0239】合成例(5)樹脂(5-1)の合成

10 ノルボルネン、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、無水マレイン酸をモル比で35/30/35で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1.5mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで2倍に希釈した後、大量のtert-ブチルメチルエーテルに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂(5-1)を得た。得られた樹脂(5-1)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で9700(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(5-1)の組成は本発明のノルボルネン/アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステル/無水マレイン酸をモル比で32/28/40であった。合成例(5)と同様の方法で以下、樹脂(5-2)~(5-14)を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量(Mw)を表13に示す。

【0240】

【表13】

\*

表13

樹脂	ノルボルネン類	脂環アクリレート	無水物	第4成分	Mw
5-2	35	26	39		9700
5-3	36	22	42		8900
5-4	36	24	40		7900
5-5	36	19	45		8800
5-6	34	20	41	5	9600
5-7	34	21	41	4	10700
5-8	30	24	36	10	10100
5-9	34	19	38	9	10300
5-10	30	23	37	10	10000
5-11	36	24	40		8900
5-12	35	26	39		8200
5-13	30	26	40	4	7800
5-14	32	25	40	3	7800

【0241】実施例5-1~5-18及び比較例5

(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価)上記合成例で合成した樹脂(下記表14に示す)をそれぞれ2g、表14に示す、光酸発生剤30mg、有機塩基性化合物3mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表14に示す(S)混合溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例5-1~5-18のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例5として、各々表14に示した上記樹脂、光酸発生剤(PAG-8:4-メチルフェニルジフェニルメチルホウモウムトリフオロメタンスルホネート)及び溶剤を用いる以外は、上記実施例5-1と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0242】溶剤としては、

- S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート  
 S3:乳酸エチル  
 S4:酢酸ブチル  
 S5:2-ヘプタノン  
 S6:プロピレングリコールモノメチルエーテル  
 S7:エトキシプロピオン酸エチル  
 S8:γ-ブチロラクトン  
 S9:エチレンカーボネート  
 S10:プロピレンカーボネート



【0243】界面活性剤としては、

- W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）  
 W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）  
 W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）  
 W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル  
 W-5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）※

\*製)

【0244】有機塩基性化合物として、

- 1：DBU（1，8-ジアザビシクロ〔5，4，0〕-7-ウンデセン）  
 2：4-DMAP（4-ジメチルアミノピリジン）  
 3：TPI（2，4，5-トリフェニルイミダゾール）  
 4：2，6-ジイソプロピルアニリン

【0245】

【表14】

表 14

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤	(S) 溶 剤	(E) 成分	(D) 成分
5-1	樹脂(5-1)	PAG4-36	S5/S3=70/30	W-5	1
5-2	樹脂(5-2)	PAG4-38/PAG4-8=2/1	S5/S6=85/15	W-4	2
5-3	樹脂(5-3)	PAG4-38/PAG4-39=1/4	S5/S7=80/40	W-3	3
5-4	樹脂(5-4)	PAG3-5/PAG4-39=1/5	S5/S8=85/15	W-2	2
5-5	樹脂(5-5)	PAG4-7/PAG4-36=1/3	S5/S9=80/20	W-1	1
5-6	樹脂(5-6)	PAG4-39/PAG7-3=5/1	S5/S10=83/17	W-2	2
5-7	樹脂(5-7)	PAG4-41/PAG3-25=6/1	S5/S4=80/40	W-3	1
5-8	樹脂(5-8)	PAG4-39/PAG6-27=9/1	S5/S3/S8=78/12/10	W-3	2
5-9	樹脂(5-9)	PAG3-21/PAG4-44=1/2	S5/S4/S9=70/25/5	W-5	3
5-10	樹脂(5-10)	PAG4-35/PAG4-45=1/5	S5/S6/S10=75/20/5	W-5	3
5-11	樹脂(5-11)	PAG7-4/PAG4-45=1/8	S5/S4/S8=60/32/8	W-5	3
5-12	樹脂(5-12)	PAG3-22/PAG4-48=1/4	S5/S6/S8=81/15/4	W-3	2
5-13	樹脂(5-13)	PAG4-45	S5/S7/S8=70/20/10	W-2	1
5-14	樹脂(5-14)	PAG4-52/PAG6-19=10/1	S5/S8/S9=82/15/3	W-1	2
5-15	樹脂(5-1)	PAG4-52	S5/S4/S10=68/27/5	W-2	3
5-16	樹脂(5-1)	PAG4-52/PAG7-5=4/1	S5/S7/S10=65/25/10	W-3	1
5-17	樹脂(5-7)	PAG4-26/PAG4-52=1/1	S5/S7/S9=60/32/8	W-5	2
5-18	樹脂(5-1)	PAG4-50	S5/S4=70/30	-	4
比較例					
5	樹脂(5-1)	PAG-R	S5	-	4

光酸発生剤、混合溶剤の比率は、重量比である。

【0246】（評価試験）シリコンウエハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、130℃、90秒ベークして0.30μmの膜厚で塗設した。

【0247】〔現像欠陥〕：6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.3μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン（Hole Duty比=1：3）のテストマスクを介してArFエキシマレーザーシステム（ISI社製ArF露光機9300）により露光した後、露光後加熱を140℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間パトリ現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。

こうして得られたサンプルをケーエルエー・デンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0248】〔パーティクル数と経時保存後のパーティクルの増加数〕：上記のように調製したポジ型フォトリソ組成物溶液（塗液）について調液直後（パーティクル初期値）と、4℃で1週間放置した後（経時後のパーティクル数）の液中のパーティクル数を、リオン社製、パーティクルカウンターにてカウントした。パーティクル初期値とともに、（経時後のパーティクル数）－（パーティクル初期値）で計算されるパーティクル増加数を評価した。尚、パーティクルは、レジスト組成物液1ml中0.25μm以上のパーティクルの数をカウ

ントした。

【0249】〔経時保存前後の感度変動〕：上記で得られたウェハをArFエキシマレーザステッパ（ISI社製ArF露光機9300）に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で140℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液（2.38%）で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウェハのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。上記のように調整したボ\*

\*ジ型フォトレジスト組成物溶液（塗液）について調液直後の感度（0.15μmのラインアンドスペースパターンを再現する最小露光量を感度とする）を評価し、上記組成物溶液を4℃で1週間放置した後の感度（上記と同様の評価法）を評価し、下記式により感度変動率を評価した。

$$\text{感度変動率 (\%)} = \frac{(\text{保存前の感度}) - (\text{保存後の感度})}{(\text{保存前の感度})} \times 100$$

これらの評価結果を表15に示す。

【0250】

【表15】

表 15

実施例	現像欠陥数	パーティクル 初期値	パーティクル 増加数	感度変動率 (%)
5-1	10	8	12	2
5-2	11	9	15	4
5-3	10	8	12	2
5-4	12	5	5	2
5-5	12	5	5	2
5-6	12	5	5	2
5-7	10	8	12	2
5-8	9	<5	5	2
5-9	8	<5	<5	1
5-10	9	<5	5	2
5-11	8	<5	<5	2
5-12	9	<5	5	2
5-13	8	<5	<5	1
5-14	9	<5	5	2
5-15	8	<5	<5	1
5-16	8	<5	<5	1
5-17	8	<5	<5	1
5-18	12	12	18	6
比較例 5	230	92	980	25

【0251】上記表15に示すように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、評価項目全てにおいて優れた性能を示した。

【0252】合成例（6）樹脂（6-1）の合成  
40  
が、1,2-ビス(2-アダマンチル)アクリレート、無水マレイン酸をモル比で3.5/3.0/3.5で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1.5mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで2倍に希釈した後、大量のn-ヘプタチルメチルエーテルに投入

し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂（6-1）を得た。得られた樹脂（6-1）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で9700（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（6-1）の組成は本発明のノルボルネン/アクリル酸2-ビス(2-アダマンチル)エステル/無水マレイン酸をモル比で3.2/2.8/4.0であった。合成例（6）と同様の方法で以下、樹脂（6-2）～（6-14）を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量(Mw)を表16に示す。

【0253】

【表16】

表16

樹脂	モノリン酸類	無水アクリレート	無水物	第4成分	Mw
6-2	35	26	39		8700
6-3	36	22	42		8800
6-4	36	24	40		7800
6-5	36	19	45		8800
6-6	34	20	41	5	9600
6-7	34	21	41	4	10700
6-8	30	24	36	10	10100
6-9	34	19	38	9	10300
6-10	30	23	37	10	10000
6-11	36	24	40		8900
6-12	35	26	39		8200
6-13	30	26	40	4	7800
6-14	32	25	40	3	7800

【0254】実施例6-1～6-18及び比較例6

(ポジ型フォトリソレジスト組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した樹脂(下記表17に示す)をそれぞれ2g、表17に示す、光酸発生剤110mg、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合で表17に示す(S)混合溶剤に溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例6-1～6-18のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例6として、各々表17に示した上記樹脂、光酸発生剤(PAG-R:4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート)及び溶剤を用いる以外は、上記実施例6-1と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0255】溶剤としては、

- S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート  
 S3:乳酸エチル  
 S4:酢酸ブチル  
 S5:2-ヘプタノン  
 S6:プロピレングリコールモノメチルエーテル

S7:エトキシプロピオン酸エチル

S8:γ-ブチロラクトン

S9:エチレンカーボネート

S10:プロピレンカーボネート

【0256】界面活性剤としては、

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

20 W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0257】有機塩基性化合物として、

1:DBU(1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン)

30 2:4-DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)

3:TP1(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

4:2,6-ジイソプロピルアニリン

【0258】

【表17】

表 17

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤	(S) 溶 剤	(E) 成分	(D) 成分
6-1	樹脂(6-1)	PAG4-50	S1/S3=75/25	W-5	1
6-2	樹脂(6-2)	PAG4-5/PAG4-6=2/1	S2/S8=80/20	W-4	2
6-3	樹脂(6-3)	PAG6-27	S1/S7=70/30	W-3	3
6-4	樹脂(6-4)	PAG3-5/PAG4-36=1/5	S1/S8=90/10	W-2	2
6-5	樹脂(6-5)	PAG4-7/PAG7-3=1/2	S1/S9=88/12	W-1	1
6-6	樹脂(6-6)	PAG4-39	S1/S10=90/10	W-2	2
6-7	樹脂(6-7)	PAG4-5/PAG3-5=2/1	S1/S6=60/40	W-3	1
6-8	樹脂(6-8)	PAG4-38/PAG4-39=1/5	S1/S3/S8=70/25/5	W-3	2
6-9	樹脂(6-9)	PAG3-21/PAG4-44=1/1	S1/S4/S8=70/25/5	W-5	3
6-10	樹脂(6-10)	PAG4-35/PAG4-40=1/1	S1/S5/S10=60/32/8	W-5	3
6-11	樹脂(6-11)	PAG7-4/PAG4-38=1/3	S1/S4=70/30	W-5	3
6-12	樹脂(6-12)	PAG3-22/PAG4-48=1/3	S2/S6/S10=77/19/4	W-3	2
6-13	樹脂(6-13)	PAG4-36	S1/S7/S8=70/26/4	W-2	1
6-14	樹脂(6-14)	PAG4-36/PAG6-18=3/1	S1/S8/S9=80/15/5	W-1	2
6-15	樹脂(6-1)	PAG4-37	S1/S4/S10=68/27/5	W-2	3
6-16	樹脂(6-1)	PAG4-50/PAG6-27=4/1	S1/S7/S10=85/30/5	W-3	1
6-17	樹脂(6-7)	PAG4-26/PAG4-41=1/1	S1/S7/S9=60/32/8	W-5	2
6-18	樹脂(6-1)	PAG4-45	S1/S4=70/30	-	4
比較例					
6	樹脂(6-1)	PAG-R	S1	-	4

光酸発生剤、混合溶剤の比率は、重量比である。

【0259】(評価試験) シリコンウエハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、140℃、90秒バークし、0.30μmの膜厚で塗設した。

【0260】〔現像欠陥〕: 6インチの Bare Si 基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン(Hole Duty比=1:3)のテストマスクを介してArFエキシマレーザーステッパ(ISI社製ArF露光機9300)により露光した後、露光後加熱を155℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルイー・テンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0261】〔パーティクル数と経時保存後のパーティクルの増加数〕: 上記のように調製したボジ型フォトレジスト組成物溶液(塗液)について調液直後(パーティクル初期値)と、40℃で1週間放置した後(経時後のパーティクル数)の液中のパーティクル数を、リオン社製、パーティクルカウンターにてカウントした。パーティ

クル初期値とともに、(経時後のパーティクル数) - (パーティクル初期値) で計算されるパーティクル増加数を評価した。尚、パーティクルは、レジスト組成物液1ml中の0.25μm以上のパーティクルの数をカウントした。

【0262】〔経時保存前後の感度変動〕: 上記で得られたウエハーをArFエキシマレーザーステッパ(ISI社製ArF露光機9300)に解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で155℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを下記のように評価した。上記のように調整したボジ型フォトレジスト組成物溶液(塗液)について調液直後の感度(0.15μmのラインアンドスペースパターンを再現する最小露光量を感度とする)を評価し、上記組成物溶液を40℃で1週間放置した後の感度(上記と同様の評価法)を評価し、下記式により感度変動率を評価した。

感度変動率(%) = (保存前の感度) - (保存後の感

度) 1 / (保存前の感度) × 1 0 0

\* 【 0 2 6 3 】

これらの評価結果を表 1 8 に示す。

\* 【 表 1 8 】

表 1 8

実施例	現像欠陥数	パーティクル 初期値	パーティクル 増加数	感度変動率 (%)
6-1	18	10	10	1
6-2	17	10	10	2
6-3	15	5	10	1
6-4	30	5	5	1
6-5	35	5	5	1
6-6	32	5	5	1
6-7	15	5	10	1
6-8	12	5	<5	1
6-9	10	<5	<5	<1
6-10	10	<5	<5	<1
6-11	15	5	10	1
6-12	14	10	<5	1
6-13	10	<5	<5	<1
6-14	12	5	<5	1
6-15	10	<5	<5	<1
6-16	10	<5	<5	<1
6-17	10	<5	<5	<1
6-18	10	15	20	5
比較例 6	113	105	1200	18

【 0 2 6 4 】 上記表 1 8 に示すように、本発明のポジ型  
フォトレジスト組成物は、評価項目全てにおいて優れた 30  
性能を示した。

【 0 2 6 5 】 合成例 ( 7 ) 樹脂 ( 7 - 1 ) の合成  
ノルボルネン、2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレ  
ート、無水マレイン酸をモル比で 3 5 / 3 0 / 3 5 で反  
応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分  
6 0 % の溶液を調製した。これを窒素気流下 6 0 ℃ で加  
熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジ  
カル開始剤 V - 6 0 1 を 1 . 5 mol % 加え反応を開始させ  
た。1 0 時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケ  
トンで 2 倍に希釈した後、大量の tert - ブチルメチルエ 40

ーテルに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を  
濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂 ( 7 - 1 ) を得  
た。得られた樹脂 ( 7 - 1 ) の G P C による分子量分析  
を試みたところ、ポリスチレン換算で 9 7 0 0 ( 重量平  
均) であった。また、NMR スペクトルより樹脂 ( 7 -  
1 ) の組成は本発明のノルボルネン / アクリル酸 2 - メチル  
2 - アダマンチルエステル / 無水マレイン酸をモル比で 3  
2 / 2 8 / 4 0 であった。合成例 ( 7 ) と同様の方法で  
以下、樹脂 ( 7 - 2 ) ~ ( 7 - 1 4 ) を合成した。樹脂  
の組成比、重量平均分子量 ( Mw ) を表 1 9 に示す。

【 0 2 6 6 】

【 表 1 9 】

表19

樹脂	ホルリン類	脂環アクリレート	融解水物	第4成分	Mw
7-2	35	26	39		9700
7-3	36	22	42		8900
7-4	36	24	40		7900
7-5	36	19	45		8800
7-6	34	20	41	5	9600
7-7	34	21	41	4	10700
7-8	30	24	36	10	10100
7-9	34	19	38	9	10300
7-10	30	23	37	10	10000
7-11	36	24	40		8900
7-12	35	26	39		8200
7-13	30	26	40	4	7800
7-14	32	25	40	3	7800

【0267】オリゴマー型溶解阻止剤(A)の合成  
オープンで乾燥させ、アルゴンでパージしたシュレンク管に、(予め60℃の真空下で一晩乾燥させた)デオキシコール酸t-ブチル(2g、4.457ミリモル)、(CaH<sub>2</sub>から蒸留した)N-メチルモルホリン(1.1mL、10ミリモル)及び塩化メチレン(8mL)を充填することにより、t-ブチルデオキシコーレートを合成した。

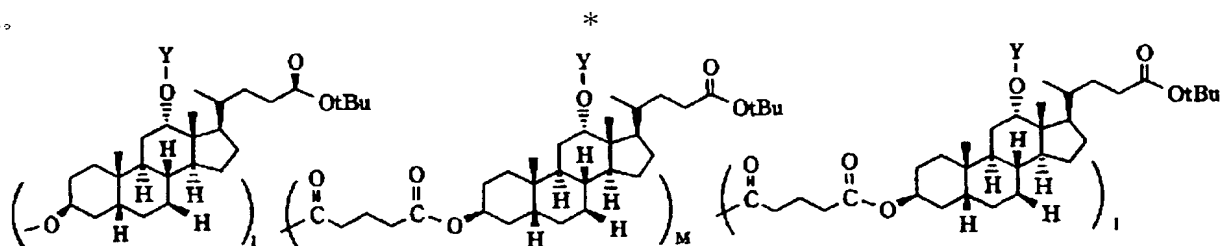
【0268】0℃にまで冷却し、そして、蒸留済みの二塩化グルタリル(0.552g、4.324ミリモル、97モル%)を気密注入器を用いてゆっくりと添加した。この添加が終了するにつれて、塩の沈殿が始まった。得られたスラリーを攪拌し、そして、30分間かけて室温にまで昇温させ、次いで、40℃で30分間加温した。

\*【0269】その後、この混合物を塩化メチレン(40mL)と水(40mL)を含有する分液ロートに注ぎ込んだ。有機層を稀酢酸アンモニウム水溶液で4回洗浄し、そして、濃縮し、固形物を得た。この固形物をジオキサンから凍結乾燥させ、粉末を得た。

【0270】この粉末を水(100mL)中に分散させ、1時間攪拌した。濾過して粉末を再回収し、真空中で乾燥させた。収量は1.5g(収率64%)であった。この方法をテトラヒドロフラン(THF)を用いて繰り返した場合、収量は1.7g(収率74%)であった。得られたオリゴマーの構造は下記に示される。このオリゴマーを溶解阻止剤Aとする。

【0271】

【化93】



【0272】t-ブチルデオキシコーレートを末端封止されたオリゴ(t-ブチルデオキシコーレート-co-グルタレート)(式中、tBuはt-ブチル置換基を示し、Yは水素又は、下付文字M又はIを有する括弧により画定される構造中の別のユニットの何れかを示す。)

【0273】分子当たりのユニットMの個数は約5〜約20である。前記のように、縮合反応は多環式化合物上の任意のOH基のところでは生起することができる。従って、前記の構造は、反応生成物を説明する一助として示されたものであり、得られた生成物の実際の構造を示すものではない。

【0274】オリゴマー型溶解阻止剤(B)の合成  
オープンで乾燥させ、アルゴンでパージしたシュレンク管に、(予め60℃の真空下で一晩乾燥させた)デオキシコール酸t-ブチル(2g、4.457ミリモル)、(CaH<sub>2</sub>から蒸留した)N-メチルモルホリン(3.1mL、30

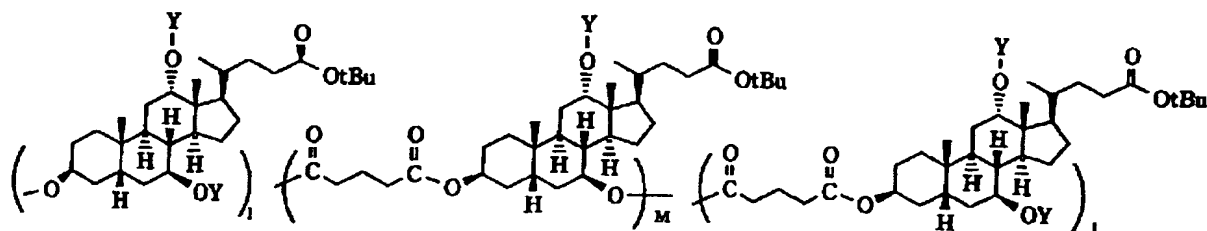
26g、32.2ミリモル)及びTHF(35mL)を充填することにより、t-ブチルデオキシコーレートを合成した。

【0275】0℃にまで冷却し、そして蒸留済みの二塩化グルタリル(1.232mL、9.654ミリモル、1.632g)を気密注入器を用いてゆっくりと添加した。シュレンク管を密封し、60℃にまで一晩加熱した。次いで、反応溶液をメタノール(20%)で希釈し、N-メチルモルホリンを中和するための酢酸を含有する水(500mL)中で沈殿させた。

【0276】希釈/沈殿を2回繰り返した。濾過してポリマーを再回収し、蒸留水で洗浄し、60℃の真空中で乾燥させた。収量は4g(収率74%)であった。得られたオリゴマーの構造は下記に示される。このオリゴマーを溶解阻止剤Bとする。

【0277】

【化94】



【0278】 t-ブチルコーレートで末端封止されたオリゴ (t-ブチルコーレート-co-グルタレート) (式中、  
t Buはt-ブチル置換基を示し、Yは水素又は、下付  
文字M又は1を有する括弧により画定される構造中の別  
のユニットの何れかを示す。)

【0279】 分子当たりのユニットMの個数は約5~約  
20である。前記のように、縮合反応は多環式化合物上  
の任意のOH基のところで生起することができる。従っ  
て、3個のヒドロキシ置換基を有するコール酸エステル  
(すなわち、コーレート)の縮合反応生成物は枝分れ構  
造をとりやすい。前記の構造は、反応生成物を説明する  
一助として示されたものであり、得られた生成物の実際  
の構造を示すものではない。

【0280】 実施例7-1~7-20及び比較例7  
(ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価) 表20に  
示した樹脂2g、光酸発生剤(表20に示した量)、溶  
解阻止剤200mg、有機塩基性化合物5mg、界面活  
性剤5mgを配合し、それぞれ固形分10重量%の割合  
で表20に示す溶剤に溶解した後、0.1μmのミク  
ロフィルターで濾過し、実施例7-1~7-20のポジ型  
レジスト組成物を調製した。尚、表20における溶解阻  
止剤及び溶剤の複数使用における比は重量比である。ま  
た、比較例7として、表20に示した樹脂、光酸発生  
剤、溶剤を用い、上記と同様にポジ型レジスト組成物を  
調製した。これは特開平11-305444号の実施例  
11に相当する組成物である。

【0281】 表20における界面活性剤は以下のとおり  
である。

1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)  
(フッ素系)

2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フ  
ッ素及びシリコン系)

3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工  
業(株)製)

4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0282】 表20における有機塩基性化合物は以下の  
とおりである。

1:DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-  
7-ウンデセン)

2:4-DMAP(4-ジメチルアミノピリジン)

3:TP1(2,4,5-トリフェニルイミダゾール)

4:2,6-ジイソプロピルアニリン

を表す。

【0283】 表20における溶剤は以下のとおりであ  
る。

S1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ  
ート

S2:プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピ  
オネート

S3:乳酸エチル

S4:酢酸ブチル

S5:2-ヘプタノン

S6:プロピレングリコールモノメチルエーテル

S7:エトキシプロピオン酸エチル

S8:γ-ブチロラクトン

S9:エチレンカーボネート

S10:プロピレンカーボネート

【0284】

【表20】

表20

実施例	樹脂	光酸発生剤	溶解阻止剤	塩基性化合物	界面活性剤	溶剤
7-1	樹脂1	PAG4-52 = 45 mg	A	1	5	S1/S5 = 60/40
7-2	樹脂2	PAG4-5/4-6 = 30/15 mg	Cl-1	2	3	S1
7-3	樹脂3	PAG4-34 = 42 mg	B	3	3	S2/S5 = 50/50
7-4	樹脂4	PAG4-36 = 45 mg	ClI-8	2	2	S3/S4 = 60/40
7-5	樹脂5	PAG4-37/4-15 = 32/10 mg	A/ClI-58 = 4/1	1	1	S4/S5 = 60/40
7-6	樹脂6	PAG4-39 = 40 mg	Cl-53	2	2	S1/S4/S8 = 60/35/5
7-7	樹脂7	PAG4-39/4-38 = 30/12 mg	A/Cl-30 = 2/1	1	3	S5/S6 = 70/30
7-8	樹脂8	PAG4-41 = 50 mg	Cl-52	2	3	S3/S7 = 80/20
7-9	樹脂9	PAG6-19 = 80 mg	Cl-11	3	5	S1
7-10	樹脂10	PAG4-45 = 38 mg	Cl-7	3	5	S1/S7 = 80/20
7-11	樹脂11	PAG6-14 = 68 mg	B/Cl-48 = 4/1	3	4	S1/S5 = 50/50
7-12	樹脂12	PAG4-39/7-5 = 40/10 mg	Cl-22	2	3	S1/S8 = 90/10
7-13	樹脂13	PAG6-27 = 90 mg	B/ClI-39 = 8/1	1	2	S1/S5/S8 = 40/50/10
7-14	樹脂14	PAG4-8/7-3 = 35/20 mg	Cl-41	2	1	S1/S9 = 85/15
7-15	樹脂1	PAG4-52/6-27 = 20/40 mg	Cl-68	3	2	S5/S6 = 80/20
7-16	樹脂1	PAG4-50/6-14 = 40/10 mg	A/Cl-50 = 3/1	1	3	S1/S5/S9 = 50/45/5
7-17	樹脂7	PAG4-51/4-52 = 10/20 mg	B/Cl-61 = 5/1	2	5	S4/S5/S10 = 40/50/10
7-18	樹脂2	PAG4-48/3-25 = 40/5 mg	Cl-46	2	1	S5
7-19	樹脂3	PAG3-22/4-52 = 20/30 mg	Cl-83	3	5	S1/S7/S10 = 75/15/10
7-20	樹脂1	PAG4-5/4-36 = 20/20 mg	Cl-48	-	-	S5/S7 = 70/30
比較例7	樹脂1	PAG4-47	-	4	-	S5

【0285】(評価試験)シリコンウェハー上にシプレー製反射防止膜をAR19を塗布、215℃で90秒バークし850Åの膜厚で塗設した。このようにして得られた基板上に上記で調整したレジスト液を塗布、135℃で90秒バークして0.30μmの膜厚で塗設した。こうして得られたウェハーをArFエキシマレーザーテッパ(ISI社製ArF露光機9300)に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で150℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド現像液(2.38重量%で60秒間現像し、蒸留水でリンス、\*

\*乾燥してパターンを得た。

【0286】[コンタクトホールパターン解像度]各レジストについて直径0.18μmのコンタクトホールを再現する最小露光量で解像できるコンタクトホールの直径(μm)を解像度とした。

[トレンチパターン解像度]各レジストについてバイナリーマスクで直径0.16μmのトレンチパターンを再現する最小露光量で解像できるトレンチパターンスリット幅(μm)を解像度とした。結果を表21に示した。

【0287】

【表21】

表21

実施例	コンタクトホール解像力	トレンチ解像力
7-1	0.14	0.125
7-2	0.14	0.125
7-3	0.135	0.12
7-4	0.14	0.125
7-5	0.14	0.125
7-6	0.135	0.12
7-7	0.14	0.125
7-8	0.135	0.12
7-9	0.135	0.12
7-10	0.135	0.12
7-11	0.155	0.135
7-12	0.15	0.13
7-13	0.15	0.13
7-14	0.15	0.13
7-15	0.14	0.125
7-16	0.14	0.125
7-17	0.14	0.125
7-18	0.14	0.125
7-19	0.135	0.12
7-20	0.15	0.135
比較例7	0.17	0.15

【0288】上記表21に示すように、本発明のポジ型レジスト組成物は、コンタクトホール及びトレンチパターンについて優れた解像力を有することが判る。

【0289】

【発明の効果】本発明は、半導体デバイス製造において、レジスターカスチチエードが良く、プロセス許容性



及びラインエッジラフネスや解像力に優れるポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。また、本発明は、半導体デバイスの製造において、露光マージンが改善されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。更にまた、本発明は、半導体デバイスの製造において、現像欠陥の発生が軽減され、固形分を溶剤に\*

\*溶かす時や経時保存時のパーティクルの発生を防止でき、経時保存による感度の変動を防止できるポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。更にまた、本発明は、半導体デバイスの製造において、コンタクトホール及びトレンチパターンを良好に解像できるポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2000-206890(P2000-206890)  
 (32)優先日 平成12年7月7日(2000. 7. 7)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2000-211414(P2000-211414)  
 (32)優先日 平成12年7月12日(2000. 7. 12)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2000-215441(P2000-215441)  
 (32)優先日 平成12年7月17日(2000. 7. 17)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2000-248658(P2000-248658)  
 (32)優先日 平成12年8月18日(2000. 8. 18)  
 (33)優先権主張国 日本(JP)  
 Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC08 AD03 BE00  
 BE07 BG00 CC03 FA03 FA12  
 FA17  
 4J100 AK32R AL08Q AM33R AM35R  
 AR09P AR11P BA02P BA02Q  
 BA03P BA03R BA11R BA12P  
 BA16H BA20Q BA55R BB18R  
 BC07R BC08Q BC09Q BC12Q  
 CA05 DA01 HA08 HA61 HC69  
 HE22 JA38